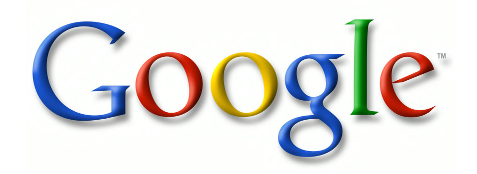


DIE METHODEN ZUR HERSTELLUNG

KOLLOIDER LOSUNGEN

ANORGANISCHER

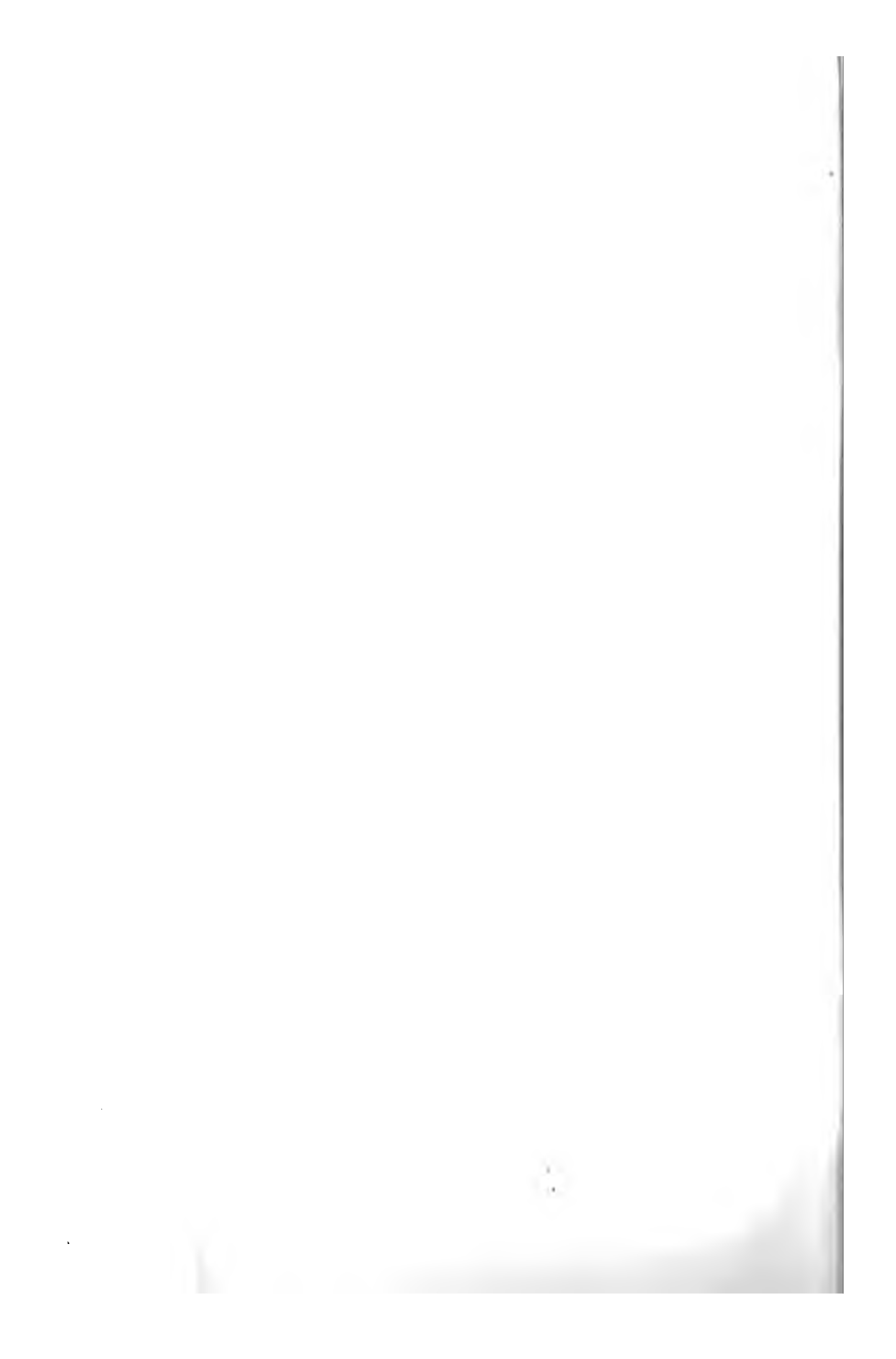


DR. THE SVEDBERG

ZWEITE, UNVERANDERTE AUFLAGE


LANE
MEDICAL
LIBRARY
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
1885





DIE METHODEN ZUR HERSTELLUNG

KOLLOIDER LÖSUNGEN

ANORGANISCHER STOFFE

EIN HAND- UND HILFSBUCH FÜR DIE CHEMIE UND INDUSTRIE DER KOLLOIDE

VON

DR. THE SVEDBERG 1884–
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITAT UPSALA

ZWEITE, UNVERÄNDERTE AUFLAGE
(ANASTATISCHER NEUDRUCK DER ERSTEN AUFLAGE)
MIT 60 ABBILDUNGEN, ZAHLREICHEN TABELLEN UND 3 TAFELN



DRESDEN und LEIPZIG
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF
1920

DIE METHODEN ZUR HERSTELLUNG

KOLLOIDER LÖSUNGEN

ANORGANISCHER STOFFE

EIN HAND- UND HILFSBUCH FÜR DIE CHEMIE UND INDUSTRIE DER KOLLOIDE

VON

DR. THE SVEDBERG

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT UPSALA

MIT 60 ABBILDUNGEN, ZAHLREICHEN TABELLEN UND 3 TAFELN

ZWEITE, UNVERÄNDERTE AUFLAGE

(ANASTATISCHER NEUDRUCK DER ERSTEN AUFLAGE)



DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1920

VORWORT

Vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, das umfangreiche Literaturmaterial zusammenzufassen, das wir über die Darstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe besitzen. Die verschiedenen Methoden sind in zwei große Abteilungen und sechs Gruppen geordnet.

I. Kondensationsmethoden

1. Reduktionsmethoden
2. Oxydationsmethoden
3. Hydrolysemethoden
4. Sonstige Kondensationsmethoden

II. Dispersionsmethoden

5. Mechanisch-chemische Dispersionsmethoden
6. Elektrische Dispersionsmethoden

Das zu jeder dieser Gruppen gehörige Material ist in vierfacher Weise behandelt: in einem Literaturverzeichnis, einem allgemeinen und geschichtlichen Teil, einem speziellen Teil und in einer Tabellensammlung.

Das Literaturverzeichnis sucht möglichst vollständig die Stellen anzugeben, wo das Material ursprünglich erschienen ist.

Der allgemeine und geschichtliche Teil behandelt die Entdeckung, die Entwicklung und die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Methoden. Der spezielle Teil enthält eine Sammlung der für die Forschung in ihrem gegenwärtigen Stadium wichtigsten Beschreibungen und Untersuchungen über die Darstellungsmethoden.

Die Tabellensammlung endlich hat den Zweck, die Uebersicht über die verschiedenen Methoden zu erleichtern, besonders im Hinblick auf die weniger bearbeiteten, die nicht in den speziellen Teil aufgenommen worden sind.

Die in dem speziellen Teil zusammengestellten Beschreibungen und Untersuchungen sind in einer großen Reihe von Fällen mit den eigenen Worten der betreffenden Forscher wiedergegeben worden. Ich habe in Anbetracht der Eigenschaft dieser Arbeit als einer Materialsammlung dies als eine sowohl berechtigte als zweckmäßige Maßnahme betrachtet, um so mehr, als ein großer Teil der angeführten Aufsätze in ihrer Eigenschaft als Zeitschriftenartikel für viele weniger leicht zugänglich sein dürfte.

Die Literatur konnte im allgemeinen nur bis zur Mitte 1908 berücksichtigt werden infolge der Unmöglichkeit bei dem Ausarbeiten eines Buches mit so streng systematischem Charakter, wie das vorliegende, immer neues Material in Arbeit zu nehmen. Dies gilt insbesondere von den Arbeiten P. P. von Weimarn's, welche für die Theorie der Kondensationsmethoden von grundlegender Bedeutung geworden sind. Die fraglichen Untersuchungen sind hauptsächlich im zweiten Teil der umfangreichen Arbeit „Zur Lehre von den Zuständen der Materie" enthalten. Die Publizierung dieses zweiten Teiles begann 1908 im Dezemberheft der Zeitschrift für Chemie und Ind. der Kolloide und ist heute (August 1909) noch nicht abgeschlossen. Eine selbständige Monographie von P. P. von Weimarn, betitelt „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie" (Verlag von Th. Steinkopff, Dresden), ist außerdem in Vorbereitung.

Hinsichtlich Orthographie und Terminologie habe ich mich im allgemeinen den seitens des Chemischen Centralblatts im Einklang mit der vom „Verein Deutscher Ingenieure" herausgegebenen „Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter, Berlin-Schöneberg 1907" verwendeten Formen angeschlossen. Für die Terminologie der speziellen Kolloidchemie habe ich die kürzlich von Wo. Ostwald (Zeitschr.

f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 291—300, 331—341 [1907]) vorgeschlagenen und in Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide nunmehr üblichen Bezeichnungen versuchsweise verwendet.

Die wichtigsten dieser Synonymen sind:

kolloid (adj.)	=	kolloidal
disperse Systeme	=	Kolloide, Suspensionen, Emulsionen, Schäume usw.
Dispersionsmittel	=	Lösungsmittel, Medium usw.
disperse Phase	=	kolloide Substanz, suspendierte Teilchen usw.

Schließlich erläube ich mir, an dieser Stelle Herrn Dr. Wo. Ostwald, der mich zur Herausgabe dieser Arbeit veranlaßt hat, dem Verleger, Herrn Theodor Steinkopff, der mit großem Sachverständnis die Drucklegung leitete, und meinem Mithelfer, Herrn Kandidat Sven Odén, der mir beim Redigieren der Literaturverzeichnisse und Tabellen behilflich gewesen ist, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Chemisches Institut Upsala, August 1909

The Svedberg

Abkürzungen

Amer. Chem. Journ. = American Chemical Journal
Amer. J. Science = The american Journal of Science
Archiv d. Pharm. = Archiv der Pharmazie
Ann. d. Chem. u. Pharm. = Annalen der Chemie und Pharmazie
Ann. d. Chim. et de Phys. = Annales de Chimie et de Physique
Ann. d. Pharm. = Annalen der Pharmazie
Ann. d. Physik = Annalen der Physik
Ann. d. Physik u. Chem. = Annalen der Physik und Chemie
Atti R. Accad. dei Lincei, Roma = Atti della Reale Accademia dei Lincei Rendiconti, Roma
Ber. Dtsch. Chem. Ges. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bull. Acad. roy. Belg. = Bulletins de l'Academie royale des sciences des lettres et des beaux-arts de Belgique (classe des sciences)
Bull. d. séances d. l. soc. roy. d. sciences méd. et natur., Bruxelles = Bulletins des séances de la société royale des sciences médicinales et naturelles de Bruxelles
Bull. soc. chim. de Paris = Bulletin de la société chimique de Paris
Biochem. Zeitschr. = Biochemische Zeitschrift
C. r. de l'Acad. des sciences = Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Academie des sciences
Chem. Centr.-Blatt = Chemisches Central-Blatt
Chem. News = The Chemical News
Chem. Zeitg. = Chemiker-Zeitung
Crell's chem. Ann. = Chemische Annalen von Lorenz Crell
D. R. P. = Deutsches Reichs-Patent
Diss. (Ulm, Greifswald usw.) = Dissertation (Ulm usw.)
Gazz. chim. ital. = Gazzetta chimica italiana
Journ. Amer. chem. soc. = The Journal of the American chemical society
Journ. chem. soc. = Journal of the chemical society
Journ. de Pharm. et de Chim. = Journal de Pharmacie et de Chimie
Journ. f. pr. Chem. = Journal für praktische Chemie
Journ. Franklin Inst. = Journal of the Franklin Institute
Journ. of Physical Chem. = The Journal of Physical Chemistry
Journ. russ. phys.-chem. Ges. = Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft
Liebig's Ann. = Liebig's Annalen der Chemie
Monatsh. f. Chem. = Monatshefte für Chemie

Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen = Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen
Naturw. Rundsch. = Naturwissenschaftliche Rundschau
Pharm. Centr.-H. = Pharmazeutische Centralhalle
Oesterr. Chem. Ztg. = Oesterreichische Chemiker-Zeitung
Öfvers. af Kungl. Vetensk.-Akad. Förhandl. = Öfversikt af Kungl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, Stockholm
Pharm. Ztg. = Pharmazeutische Zeitung, Berlin
Phil. Mag. = Philosophical Magazin
Physikal. Zeitschr. = Physikalische Zeitschrift
Phil. Trans. = Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Proceedings Cambr. Phil. Soc. = Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Proceedings chem. Soc. = Proceedings of the chemical Society
Rec. des trav. chim. des Pays-Bas = Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas et de la Belgique
Schweigg. Journ. f. Chem. u. Physik = Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger
Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. Berlin = Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin
Therap. Monatsh. = Therapeutische Monatshefte
Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Aerzte = Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte
Verh. k. Akad. v. wetenschappen = Verhandelingen de k. Akademie van wetenschappen, Amsterdam
Zeitschr. f. anal. Chem. = Zeitschrift für analytische Chemie
Zeitschr. f. angew. Chem. = Zeitschrift für angewandte Chemie
Zeitschr. f. anorg. Chem. = Zeitschrift für anorganische Chemie
Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide = Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide
Zeitschr. f. Elektrochem. = Zeitschrift für Elektrochemie
Zeitschr. f. physik. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Inhalts-Verzeichnis

Einleitung

Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe können je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und der Natur der kolloidbildenden Reaktion in zwei große Gruppen eingeteilt werden:

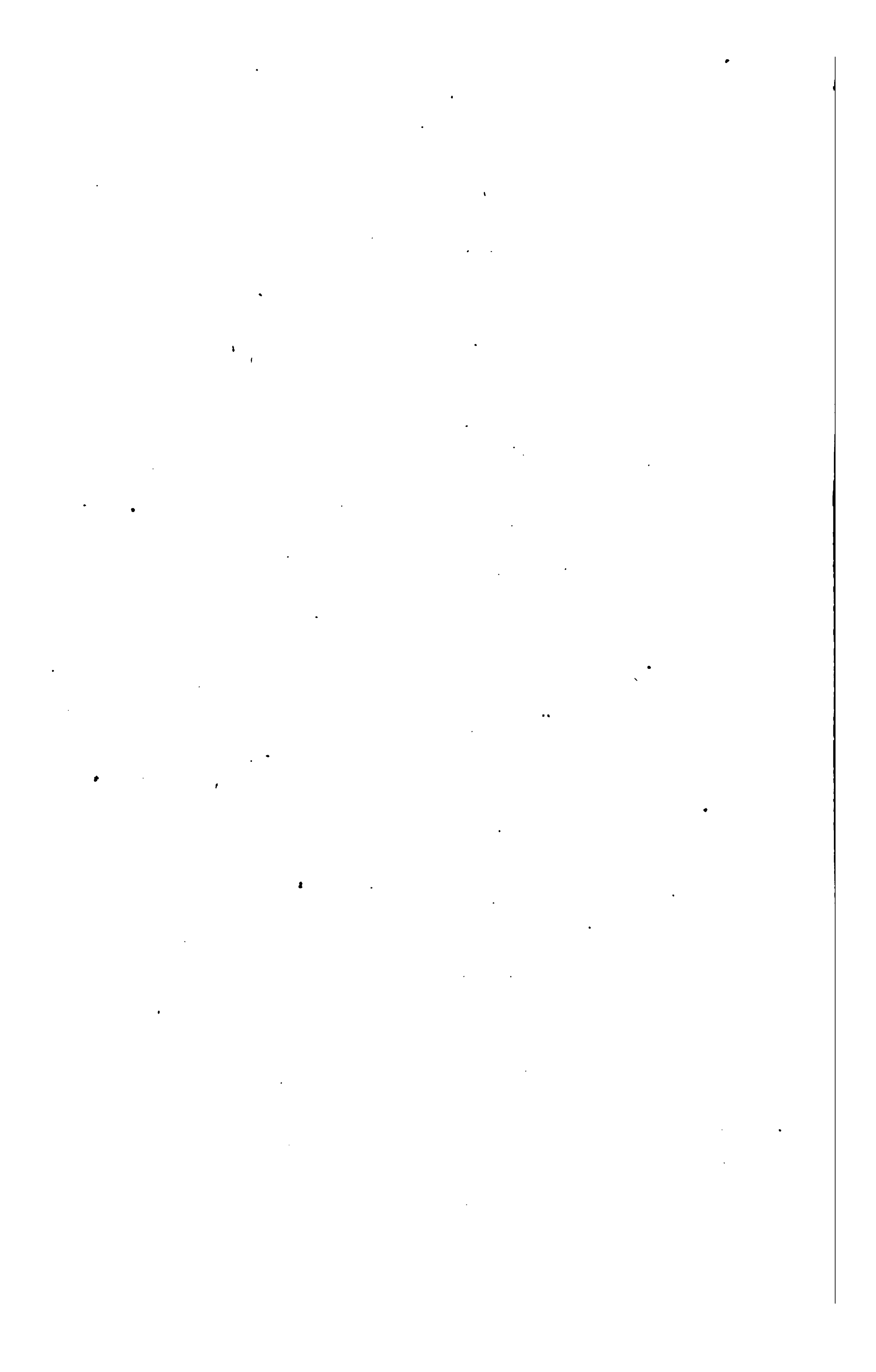
I. Kondensationsmethoden,
II. Dispersionsmethoden.

Im ersteren Falle geht man von einem iondispersen System aus und leitet durch geeignete Operationen eine unvollständige Kondensationsreaktion ein, im letzteren verwendet man dichtere Aggregate (feine Pulver, Gele, Schwammbildungen, Metallstücke) und sucht durch verschiedene Mittel eine Lockerung des Molekülverbandes zu bewirken [1]).

Diese Einteilung ist jedoch keineswegs eine unzweideutige und bedingungslose. Es ist vielmehr recht wahrscheinlich, daß z. B. mehrere Methoden, die ich unter die Dispersionsmethoden eingereiht habe, bei einer näheren Kenntnis des Reaktionsmechanismus sich als Kondensationsmethoden herausstellen werden. Wenn wir z. B. aus einem Metallsulfid in Gelform durch Peptisation mit Schwefelwasserstoff ein Sulfidhydrosol gewinnen, so ist es dabei keineswegs ausgeschlossen,

---

[1]) Diese Einteilung habe ich in meiner Monographie: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, S. 3 (Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. IV, Vol. II N. I. Imp. 25. 10. 1907) vorgeschlagen. Sie ist später von Lottermoser in der Zeitschr. f. prakt. Chem. 21, Heft 14, 3. April 1908, befürwortet worden. Er schreibt: „Wir können primäre und sekundäre Darstellungsmethoden unterscheiden, d. h. wir können erstens bei der Isolierung der Elemente aus ihren Verbindungen dafür sorgen, daß diese in dem feinverteilten Zustande, also mit der stark ausgebildeten Oberfläche, die den Hydrosolen eigen ist, erhalten werden, oder wir können zweitens sekundär aus dem schon fertig in kompaktem Zustande erhaltenen Elemente durch nachträgliche allmähliche Zerkleinerung der großen Molenkomplexe zu immer kleineren, bis die ultramikroskopische Größe derselben erreicht ist, schließlich zu einem Sol gelangen".



Die Reduktionsmethoden

Literatur-Verzeichnis

1. Juncker, J., Conspectus chemiae, ins Teutsche übersetzt, Halle 1749, I 680, 682; II 288.
2. Fulhame (Mme), An Essai on Combustion, etc. London, Jonhson, Robinson, Codell 1794. — Referiert in Annales de Chim. 26, 58 (1798) unter dem Titel: Essai sur la Combustion, avec des vues sur un nouvel art de Teinture et de Peinture, dans lequel on prouve les hypothèses phlogisticiennes et anti-phlogisticiennes sont erronées.
3. Priestley, J., Beobachtungen über Volta's Säule. Nicholson's Journal 1802, vol. I, p. 198 (1802). — Ann. d. Physik 12, 466—475 (1803)
4. Ritter, J. W., Beobachtungen, verschiedene merkwürdige Erscheinungen betreffend, welche mehrere Metalle in der galvanischen Kette darbieten. — Journ. d. Chemie (Gehlen) 3, 561 (1804)
5. Brugnatelli, L., Chemisch-galvanische Beobachtungen. — Journal für die Chemie und Physik (Gehlen) 1, 54—88, spez. p. 71 (1806). Journal de Physique 62, 298—318 (1806). Ann. d. Physik 23, 177—220 (1806)
6. Proust, Beiträge zur Chemie der Metalle. I. Thatsachen zur Geschichte des Goldes. — Journ. für die Chemie und Physik (Gehlen) 1, 477 (1806)
7. Berzelius, J. J., (Kolloides Gold.) Lärobok i Kemien 1sta upplagan del 1. pag. 435. Stockholm 1808
8. Oberkampf, Sur diverses combinaisons de l'Or. — Annales de Chim. 80, 140 (1811)
9. Ruhland, R. L., Ueber die Metall-Niederschläge am —Pol der galvanischen Säule. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Physik 15, 411—418 (1815)
10. Vogel, Versuche über die Zersetzung der Salze und der Metalloxyde durch den Zuckerstoff. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 13, 162 (1815)
11. Faraday, M., Sur la Dissolution de l'argent dans l'ammoniaque. — Ann. de Chim. et de Phys. (2) 9, 107 (1817)
12. Pelletier, J., Des Faits pour servir à l'histoire de l'or. — Ann. de Chim. et de Phys. 15, 113—127 (1820)
13. Krüger, Ueber die Einwirkungen des Eiweißes, des Klebers und Gallerte auf das salpetricht-salzsaure Gold. — Schweigg. Journ. f. Chemie u. Phys. 33, 210 (1821)
14. Pfaff, C. H., Ueber das sogenannte färbende Wesen in der Ostseeluft und dem Ostseewasser, und die desoxydierende Kraft der Wasserdämpfe. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 36, 68 (1822)

15. Rose, H., Ueber das Verhalten der Phosphorwasserstoffgase gegen Auflösungen von Metallen. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 14, 183 bis 189 (1828)
16. Frick, G., Ueber einen dem Goldpurpur ähnlichen Silberniederschlag. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 12, 285 (1828)
17. Fischer, Ueber Metallreduktionen durch andere Metalle auf nassem Wege. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 6, 43 (1826)
18. do. (2) 8, 488 (1826)
19. do. (2) 9, 255 (1827)
20. do. (2) 10, 603 (1827)
21. do. (2) 16, 124 (1829)
22. do. (2) 22, 494 (1831)
23. Döbereiner, J. W., Ueber die Bereitung des Platinmohrs. — Ann. d. Pharm. 2, 4 (1832)
24. Herschel, J. F. W., On the Action of Light in determining the Precipitation of Muriate of Platinum by Lime-Water; beeing an Extract from a letter of Sir John F. W. Herschel, K. H. F. R. S. & to Dr. Daubeny. — The London a. Edinb. Philos. Magaz. and Journ. of science (3) 1, july 1832, pag. 58. Ann. d. Pharm. 3, 337 (1832)
25. Bonnet, G., Ueber einige reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 37, 300 (1836)
26. Wackenroder, Ueber die Auffindung sehr kleiner Mengen von Gold. — Journ. f. pr. Chem. 18, 294—297 (1839)
26a. Wackenroder, (Kolloides Gold.) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse pag. 191.
27. Wöhler, F., Ueber das Verhalten einiger Silber-Salze in Wasserstoffgas. — Ann. d. Pharm. 30, 1 (1839). Journ. f. pr. Chem. 18, 182 (1839). Ann. d. Physik u. Chem. (2) 46, 629 (1839)
28. Zeise, W. C., Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Produkte der wechselseitigen Einwirkung von Platinchlorid und Aceton. — Ann. d. Pharm. 33, 29 (1840)
29. Berthier, P., Sur quelques séparations opérées au moyen de l'acide sulfureux ou des sulfites alcalins. — Ann. de Chim. et de Phys. (3) 7, 74 (1843)
30. Berzelius, J. J., (Kolloides Gold.) Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl., Band II, pag. 396. Dresden u. Leipzig 1844.
31. Fordos, M.-J., et Gélis, A., Action du perchlorure d'or sur l'hyposulfite de soude. — Ann. de Chim. et de Phys. (3) 13, 394 (1845). Journ. f. pr. Chem. 35, 321 (1845)
32. Arppe, Ueber einige Verbindungen des Wismuths. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 64 237—251 (1845)
33. Poggendorf, J. C., Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 75, 337 (1848)
33a. Rose, H., (Kolloides Silber.) Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie, Bd. I, pag. 236. Braunschweig 1851.
34. Schneider, R., Untersuchungen über das Wismuth. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 88, 45 (1853)
35. Rose, H., Ueber das Verhalten des Silberoxyds gegen andere Basen. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 101, 214, 226 (1857)

36. **Faraday**, M., Experimental relations of Gold (and other Metals) to Light. — Phil. Trans. 1857, 145—182 (1857), received nov. 15. 1856. Phil. Mag. (4) **14**, 407—417, 512—539 (1857)

37. **Faraday**, M., Ueber Petitjean's Verfahren zur Versilberung des Glases und einige Beobachtungen über zertheiltes Gold. — Notice of the meetings etc. of the Roy. Institution of Great Britain vol. VI, p. 308. Ann. d. Physik u. Chem. (2) **101**, 313—320 (1857)

38. **Wöhler**, F. (u. **Rautenberg**), Neue Silberoxydulsalze. — Ann. d. Chem. u. Pharm. **114**, 119 (1860)

39. **Rose**, H., Chemisch-analytische Beiträge. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) **113**, 472—487, 621—639 (1861)

40. v. **Bibra**, E., Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte und über Silberchlorür. — Journ. f. pr. Chem. (2) **12**, 39—54 (1875). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 741.

41. **Pillitz**, W., Studien über das Silberoxydul. — Z. f. anal. Chem. **21**, 27—43, 496—506 (1882)

42. **Loew**, O., Ueber einige eigenthümliche Verbindungen von Silber mit eiweißartigen Körpern. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2707 (1883)

43. **Carnot**, A., Sur de nouvelles réactions caractéristiques des sels d'or. — C. r. d. l'Acad. d. Sciences **97**, 105—108 (1883)

44. **Müller**, M., Ueber den Goldpurpur. — Journ. f. pr. Chem. (2) **30**, 252—279 (1884)

45. **Pfordten**, **Otto von der**, Bildung rother Silberlösungen durch Reduktion. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1407 (1885)

46. **Schulze**, H., Ueber das Verhalten seleniger zu schwefliger Säure. — Journ. f. pr. Chem. (2) **32**, 390 (1885)

47. **Newbury**, S. B., On the so-called silver sub-chloride. — Chem. News **54**, 57—58 (1886). Amer. Chem. Journ. **8**, 196.

48. **Muthmann**, W., Zur Frage der Silberoxydulverbindungen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 983—990 (1887)

49. **Drechsel**, E., Existieren Silberoxydulverbindungen? — Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1455 (1887)

50. **Bailey**, G. H., and **Fowler**, G. V., Suboxide of Silber, Ag_4O. — Chem. News **55**, 185, 263 (1887). Journ. Chem. Soc. **51**, 416—420 (1887)

51. **Pfordten**, **Otto von der**, Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1458—1474 (1887)

52. **Friedheim**, C., Ist von der Pfordten's Ag_4O eine chemische Verbindung? Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2554—2557 (1887)

53. **Krüß**, G., u. **Schmidt**, F. W., Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2636 (1887)

54. **Lea**, **M. Carey**, On Allotropic Forms of Silver. — Amer. J. Science (3) **37**, 476—491 (1889); **38**, 47—50 (1889)

55. **Lea**, **M. Carey**, On Action of Light on Allotropic Silver. — Amer. J. Science (3) **38**, 129—130 (1889)

56. **Lea**, **M. Carey**, The Properties of Allotropic Silver. — Am. J. Science (3) **38**, 237—242 (1889)

57. **Prange**, A. J. A., Sur un état allotropique de l'argent. — Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **9**, 121—133 (1890)

58. Liversidge, A., On the removal of gold from suspension and solution by fungoid growths. — The Transaction of the Australasian Association for the Advancement of Science Melbourne Meeting 1890, Section B. Chem. News 62, 277—279, 290—291 (1890)
59. Lea, M. Carey, On gold-coloured Allotropic Silver. Part I. — Am. J. Science (3) 41, 179—190. Phil. Mag. (5) 31, 238—251 (1891)
60. Lea, M. Carey, On gold-coloured Allotropic Silver. Part II. Relations of Allotropic Silver with Silver as it exists in Silver compounds. — Am. J. Science (3) 41, 259—267. Phil. Mag. (5) 31, 320—329
61. Lea, M. Carey, On gold-coloured Allotropic Silver. Part III. Blue Silver, soluble and insoluble form. — Am. J. Science (3) 41, 482—489. Phil. Mag. (5) 31, 497—504 (1891)
62. Lea, M. Carey, Notes on Allotropic Silver. — Am. J. Science (3) 42, 312—317. Phil. Mag. (5) 32, 337—342. Chem. News 64, 337—342 (1891)
63. Meldola, R., "Allotropic" Silver. — Chem. News 64, 283 (1891)
64. Schneider, E. A., Ueber kolloidale Sulfide des Goldes. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2241—2247 (1891)
65. Schneider, E. A., Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 3370—3373 (1891)
66. Schneider, E. A., Ueber einige Organosole. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 1164—1167 (1892)
67. Schneider, E. A., Ueber die Reindarstellung des Silberhydrosols. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 1281—1284 (1892)
68. Oberbeck, A., Ueber das Verhalten des allotropen Silbers gegen den elektrischen Strom. — Ann. d. Physik (3) 46, 265—280 (1892); do. 47, 353—379 (1892)
69. Schneider, E. A., Ueber das Verhalten der Kolloide in organischen Lösungsmitteln bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. — Z. f. anorg. Chem. 3, 78—79 (1893)
70. Schottländer, P., Ueber kolloidales Gold. — Verh. d. Vers. Dtsch. Ntf. u. Aerzte 1893, II, 73—78 (1893)
71. Schneider, E. A., Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. — Z. f. anorg. Chem. 7, 339—340 (1894)
72. Lea, M. Carey, An experiment with Gold. — Am. J. Science (4) 3, 64 (1892). Z. f. anorg. Chem. 13, 447—448 (1897)
73. Lottermoser, A., u. Meyer, E. von, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers I. — J. f. pr. Chem. (2) 56, 241—247 (1897)
74. Bartlett, E. J., and Rice, F. W., Silver Hydride. — Amer. Chem. Journ. 19, 49—52 (1897)
75. Lottermoser, A., u. Meyer, E. von, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers II. — J. f. pr. Chem. (2) 57, 540—543 (1898)
76. Lottermoser, A., Ueber kolloidales Quecksilber. — J. f. pr. Chem. (2) 57, 484—487 (1898)
77. Zsigmondy, R., Ueber lösliches Gold. — Z. f. Elektrochem. 4, 546—547 (1898)
78. Zsigmondy, R., Ueber wässerige Lösungen metallischen Goldes. — Liebigs Ann. 301, 29—54 (1898)
79. Schneider, R., Ueber das Wismutoxydul. — J. f. pr. Chem. (2) 58, 562—576 (1898)

80. Lobry de Bruyn, C. A., Ueber den Zustand von in Wasser unlöslichen Substanzen, in Gelatine gebildet. — Verh. K. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam 1898, pag. 61—65 (1898). Z. f. physik. Chem. 29, 562—563 (1899)
81. Chem. Fabr. von Heyden, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Quecksilber. — Patentbl. 20, 411. D. R. P. Nr. 102958, 19. 6. 1898
82. Vanino, L., u. Treubert, F., Ueber das Wismutoxydul, I, II, III. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1113, 2267 (1898); 32, 1072—1081 (1899)
83. Vanino, L., Ueber kolloidales Wismut. — Pharm. Centr.-H. 40, 276 (1899)
84. Stoeckl, K., u. Vanino, L., Ueber die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen. — Z. f. physik. Chem. 30, 98—112 (1899)
85. Höhnel, M., Untersuchungen des kolloidalen Quecksilbers des Handels, des Hygrols. — Pharm. Ztg. 43, 868—869 (1899)
86. Lottermoser, A., Kolloidales Silber und Quecksilber in chemischer Beziehung. — Therap. Monatsh. 13, 159—162 (1899)
87. Lottermoser, A., Zur Kenntnis kolloidaler Metalle (Bi u. Cu). — J. f. pr. Chem. (2) 59, 489—493 (1899)
88. Schneider, R., Ueber das Wismutoxydul und das Wismutsulfür. — J. f. pr. Chem. (2) 60, 524—543 (1899)
89. Zsigmondy, R., Wässerige Lösungen von metallischem Gold. — Brit. Journ. of Photogr. 46, 340 (1899)
90. Lobry de Bruyn, C. A., L'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine. — Rec. des trav. Chim. des Pays-Bas 19, 236—249 (1900)
91. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von Silber bezw. Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 170433 vom 14. 7. 1900 (1. 5. 1906)
92. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von Gemischen, welche mehrere Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloidaler Form enthalten. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 180730 (20. 7. 1901); Zus. z. Pat. 179980.
93. Lottermoser, A., Ueber anorganische Kolloide. — Stuttgart 1901
94. Dopfer, O., Zur Kenntnis der kolloidalen Metalle. — Diss., Ulm 1901
95. Tanatar, S., Wismutsuboxyd. — Z. f. anorg. Chem. 27, 437—441 (1901)
96. Zsigmondy, R., Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide. — Z. f. analyt. Chem. 40, 697—719 (1901)
97. Billitzer, J., Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen kolloidalen Metallen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1929—1935 (1902)
98. Paal, C., Ueber kolloidales Silberoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2206—2218 (1902)
99. Paal, C., Ueber kolloidales Quecksilberoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2219—2223 (1902)
100. Paal, C., Ueber kolloidales Silber. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2224—2236 (1902)
101. Paal, C., Ueber kolloidales Gold. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2236—2244 (1902)

102. Küspert, F., Ein Demonstrationsversuch über kolloidales Silber. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2815—2816 (1902)
103. Küspert, F., Kolloidales Silber (II. Mitteilung). — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 4066—4070 (1902)
104. Küspert, F., Kolloidales Silber und Gold. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 4070—4071 (1902)
105. Gutbier, A., Ueber das flüssige Hydrosol des Goldes. — Z. f. anorg. Chem. 31, 448—450 (1902)
106. Gutbier, A., Ueber kolloidales Tellur. — Z. f. anorg. Chem. 32, 51—54 (1902)
107. Gutbier, Nachtrag zu der Mitteilung „Ueber kolloidales Tellur". — Z. f. anorg. Chem. 32, 91 (1902)
107a. Gutbier, A., Ueber das flüssige Hydrosol des Selens. — Z. f. anorg. Chem. 32, 106—107 (1902)
108. Gutbier, A., Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide. — Z. f. anorg. Chem. 32, 347—356 (1902)
109. Chassevant, A., et Posternak, S., Sur quelques propriétés de l'argent colloïdal. — Bull. soc. Chim. de Paris (3) 29, 543—548 (1903)
110. Lüdtke, H., Ueber die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen. Diss., Greifswald 1903
111. Meyer, J., Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. - Z. f. anorg. Chem. 34, 43—61 (1903)
112. Brunek, O., Ueber die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze. — Liebig's Ann. 327, 240—250 (1903)
113. Henrich, F., Ueber eine Methode zur Herstellung kolloidaler Metalllösungen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 609—616 (1903)
114. Garbowski, L., Anwendung höherwertiger Phenole, Phenolsäuren, Aldehyde und Phenolaldehyde zur Herstellung der Hydrosole von Gold, Platin und Silber. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1215—1220 (1903)
115. Blake, J. C., The Colors of Allotropic Silver. — Am. J. Science (4) 16, 282—288 (1903). Z. f. Elektrochem. 9, 938 (1903)
116. Blake, J. C., On Colloidal Gold: Adsorption Phenomena and Allotropy. — Am. J. Science (4) 16, 381—388 (1903)
117. Blake, J. C., Note on the Composition of Bredig's Silver Hydrosols. — Amer. J. Science (4) 16, 431—432 (1903)
118. Blake, J. C., Behavior of Red Colloidal Gold Solutions toward the Electric Current and toward Electrolytes. — Am. J. Science (4) 16, 433—441 (1903)
119. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten. (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 157172 vom 1. 11. 1903 (10. 3. 1905)
120. Whitney, W. R., and Blake, J. C., The migration of colloids. — Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339—1387 (1904)
121. Chassevant, A., Préparation et propriétés de l'argent colloïdal pur. — Bull. Soc. Chim. de Paris (3) 31, 11—13 (1904)
122. Cholodny, P., Ueber die Dichte des kolloidalen Silbers. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 585—601, 17. 11. (14. 6.) 1903, Kiew, Polytechnikum. Chem. Centr.-Blatt 1904, I, 634—635.

123. Gutbier, A., und Resenscheck, F., Ueber das flüssige Hydrosol des Goldes. — Z. f. anorg. Chem. 39, 112–114 (1904)
124. Hanriot. Sur l'or colloïdal. — C. r. d. l'Acad. des sciences 138, 1044—1046 (1904)
125. Gutbier, A., und Resenscheck, F., Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse und über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs. — Z. f. anorg. Chem. 40, 264—267 (1904)
126. Paal, C., und Amberger, C., Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe I. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 124—139 (1904). J. f. pr. Chem. (2) 71, 358—365 (1904)
127. Castoro, N., Darstellung kolloidaler Metalle. — Z. f. anorg. Chem. 41, 126–131 (1904)
128. Gutbier, A., Ueber kolloidales Tellur. — Z. f. anorg. Chem. 42, 177—188 (1904)
129. Biltz, W., Ueber die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1095–1116 (1904)
130. Vanino, L., und Hartl, F., Ueber neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Bariumsulfat. – Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3620—3623 (1904)
131. Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide. Ueber irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie. — Jena 1905.
132. Lottermoser, A., Ueber einige Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Silbers und anderer anorganischer Kolloide mit organischen Kolloiden. — Journ. f. pr. Chem. (2) 71, 296—304 (1905)
133. Gutbier, A., und Hofmeier, G., Ueber kolloidale Metalle der Platinreihe I, II. — Journ. f. pr. Chem. (2) 71, 358—365, 452—458 (1905)
134. Gutbier, A., und Hofmeier, G., Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide. – Z. f. anorg. Chem. 44, 225—228 (1905)
135. Gutbier, A., und Hofmeier, G., Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. — Z. f. anorg. Chem. 45, 77—80 (1905)
136. Vanino, L., Ueber Goldhydrosole. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 463—466 (1905)
137. Paal, C., und Koch, C., Ueber kolloidales Selen. – Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 526–534 (1905)
138. Paal, C., und Koch, C., Ueber die braune und blaue Modifikation des kolloidalen Tellurs. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 534–546 (1905)
139. Paal, C., und Amberger, C., Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 1398—1405 (1905)
140. Ditmar, R., Die kolloidisierende Wirkung des Kautschuks auf Selen. — Gummizeitung, Dresden 19, 766–767 (1905)
141. Donau, J., Ueber eine rote, mittels Kohlenoxyd erhaltene kolloidale Goldlösung. – Monatsh. f. Chem. 26, 525—530 (1905)
142. Hoffmann, M. K., Leipzig, Verfahren zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 185599 vom 20. 5. 1905 (24. 5. 1907)
143. Hoffmann, M. K., Leipzig, Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 185600 vom 20. 5. 1905 (27. 5. 1907)

144. Biltz, W., und Geibel, W., Zur Charakterisierung anorganischer Kolloide. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906, 141—156 (1906)
145. Donau, J., Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittels Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung. — Monatsh. f. Chem. 27, 71—74 (1906)
146. Zsigmondy, R., Ueber amikroskopische Goldkeime I. — Z. f. physik. Chem. 56, 65—76 (1906)
147. Zsigmondy, R., Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold II. — Z. f. physik. Chem. 56, 77—82 (1906)
148. Paal, C., und Leuze, W., Ueber kolloidales Kupferoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1545—1549 (1906)
149. Paal, C., und Leuze, W., Ueber die rote und blaue Modifikation des kolloidalen Kupfers. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1550—1557 (1906)
150. Vanino, L., und Hartl, F., Ueber die Bildung kolloidaler Goldlösungen mittels ätherischer Oele. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39, 1696—1700 (1906)
151. Vanino, L., Zur Geschichte des kolloidalen Goldes. — J. f. pr. Chem. (2) 73, 575—576 (1906)
152. Gallagher, F. E., Allotropic Silver and its colours. — Journ. of Physical. Chem. 10, 701—714 (1906)
153. Cholodny, P., Ueber das kolloidale Selen. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, Phys. Teil 127—148 (1906)
154. Vanino, L., u. Hartl, F., Ueber die Wechselwirkung zwischen Goldchlorid und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge. — Kolloid-Zeitschr. 1, 272—274 (1907)
155. Paal, C., u. Amberger, C., Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe III. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 1392—1403 (1907)
156. Auger, V., Solution colloïdale d'arsenic. — C. r. d. l'Acad. d. Sciences 145, 718—720 (1907)
157. Castoro, N., Sulla preparazione dell' argento colloidale. — Gazz. chim. ital. 37, I, 391—395 (1907)
158. Wöhler, L., Ueber die Oxyde des Iridiums. — Kolloid-Zeitschr., Suppl. 1, I (1907)
159. Vanino, L., Ueber die Einwirkung von Zuckerarten auf Goldchloridlösungen, I. — Kolloid-Zeitschr. 2, 51 (1907)
160. Leidler, P., Ueber die Einwirkung verschiedener Zuckerarten auf Goldlösungen. — Kolloid-Zeitschr., Suppl. 1, XXIII (1907)
161. Kohlschütter, V., Ueber Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff und kolloidales Silber. — Z. f. Elektrochem. 14, 49—63 (1908)

* * *

NB. Die verschiedenen hier aufgeführten Arbeiten von Carey Lea erschienen auch gesammelt unter dem Titel: Lea, Carey, Kolloides Silber und die Photohaloide, deutsch von Dr. Lüppo-Cramer — Dresden 1908

Allgemeiner und geschichtlicher Teil

Sämtliche Methoden dieser Gruppe führen zu kolloiden Lösungen elementarer Stoffe, besonders zu solchen der Edelmetalle. Sie beruhen alle darauf, daß man dem im Ionenzustande befindlichen Material des Elements seine elektrische Ladung entzieht. Die elektrisch neutralen Atome vereinigen sich dabei zu größeren Aggregaten und bilden als solche die disperse Phase einer kolloiden Lösung.

Bei den Versuchen, den Ionen der kolloidbildenden Substanz ihre elektrische Ladung zu entziehen, hat man hauptsächlich vier Wege eingeschlagen.

1. Man hat die Ladungen entweder direkt durch Verwendung von elementarem gasförmigen Wasserstoff auf Wasserstoff übertragen, der dabei in Wasserstoffionen übergeht, oder, was viel häufiger vorkommt, auf den Wasserstoff des Wassers durch Zwischenschaltung einer geeigneten organischen Verbindung.

2. Man hat die Ladungen auf neutrale Metallmassen übertragen, die dabei eine äquivalente Menge Ionen in Lösung senden.

3. Man hat die Ladungen auf solche Ionen niederer Ladungsstufe übertragen, die eine Tendenz besitzen, von einer niederen zu einer höheren Ladungsstufe überzugehen.

4. Man hat die Ladungen auf elektrolytischem Wege, also durch direkte Einführung negativer Elektronen, neutralisiert.

Als Beispiel der ersten Klasse seien erwähnt die Reaktionen

$$(2\,Au^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,Cl') + 3\,H_2 = 2\,Au + (6\,H^{\cdot} + 6\,Cl')$$

(Fulhame 1794, Oberkampf 1811, Vanino 1905)

$$(2\,Ag^{\cdot} + 2\,OH') + H_2 = 2\,Ag + (2\,OH' + 2\,H^{\cdot})$$

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O$$ (Kohlschütter 1908)

$$(2\,Au^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,Cl') + 3\,H_2O + 3\,HCHO =$$
$$= 2\,Au + (6\,H^{\cdot} + Cl') + 3\,HCOOH$$

(Zsigmondy 1898)

Die Methoden der zweiten Klasse haben bisher keine praktische Bedeutung erhalten. Fischer erhielt (1827) kolloides Gold durch Einwirken von Zinn auf Goldchlorid nach der Reaktion

$$(4\,Au^{\cdots} + 12\,Cl') + 3\,Sn = 4\,Au + (3\,Sn^{\cdots\cdot} + 12\,Cl')$$

Die Umsetzungen, welche zu kolloiden Lösungen nach den Methoden der dritten Klasse führen, können durch folgendes Beispiel erläutert werden

$$(2\,Hg^{\cdot} + 2\,NO_3') + (Sn^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3') = 2\,Hg + (Sn^{\cdots\cdot} + 4\,NO_3')$$

(Lottermoser 1898)

Ein Beispiel der vierten Klasse endlich ist die Reaktion

$$(4\,Hg^{\cdot} + 4\,NO_3') + 2\ominus = 4\,Hg + 4\,NO_3'$$
$$4\,NO_3' + 4\oplus + 2\,H_2O = (4\,H^{\cdot} + 4\,NO_3') + O_2$$

Den ersten Andeutungen über die Herstellung kolloider Lösungen durch Reduktion begegnen wir schon in sehr alten Schriften. So ist z. B. das aurum potabile der Alchimisten[2]) ein durch Reduktion mit ätherischen Oelen hergestelltes Goldpräparat und in Marcquer's Dictionnaire de Chymie (seconde Edition, Paris 1774, tome III) wird die Herstellung „d'or potable" verschiedener Art eingehend beschrieben. Schon Johann Juncker's Conspectus Chemiae („ins Teutsche übersetzt Halle 1749") enthält viele Angaben, die auf die Entstehung von kolloidem Gold bei Reduktionsprozessen hindeuten (Teil I, S. 680; II, 288). In der Tabelle XXXIII, vom Golde, liest man: „wenn auch nur ein einiger Tropfen Gold-Solution in etlichen Lothen schlechten Wassers dermaßen vertheilt ist, daß man ihn weder darinnen sehen noch schmecken kan, so wird doch das Wasser aller Orten roth gefärbt, so bald man nur einen Tropfen Zinn-Solution hinein fallen läßt, welches den allerklaresten Beweis davon abgeben kan, wie ungemein klein die Teilchen seyn müssen". Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir es hier mit einer durch Reduktion durch Zinnchlorür gewonnenen kolloiden Goldlösung zu tun haben.

Einige weitere kleine Notizen finden wir in einer Schrift von Mme Fulhame (London 1794). Sie untersucht die reduzierenden Wirkungen von Wasserstoff und ätherischer Phosphorlösung auf mit Metallsalzen imprägnierten seidenen Lappen. Wenn die Lappen in

---

[2]) Siehe z. B. bei Theophrastus Paracelsus und Basilius Valentinus, vgl. auch Vanino, L., Zu der Geschichte des kolloidalen Goldes. Journ. f. pr. Chem. 181, 575 (1908).

getrocknetem Zustande sich befinden oder mit Alkohol oder Aether befeuchtet sind, übt ein Strom von Wasserstoff keine Wirkung aus. In wasserfeuchtem Zustande aber werden bei Goldlösungen charakteristische Färbungen beobachtet: „la couleur jaune que la solution communique à la soie se changea en verd; une belle tache bleue, bordée d'orangé et de pourpre, parut au milieu de la soie.“ So auch bei Quecksilber, Silber und Platin. Sie behandelt ferner feuchte imprägnierte Seidenlappen mit ätherischer Phosphorlösung und erhält bei Gold purpurne Farben. In anderen Teilen ihrer umfangreichen Abhandlung beschreibt sie eine große Zahl von Reduktionsprozessen mit verschiedenen Metallsalzen, welche teils zu bestimmten Färbungen, teils unmittelbar zu größeren Metallteilchen reduziert wurden. Von den verwendeten Reduktionsmitteln seien erwähnt außer Wasserstoff und Phosphor noch Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd und Sonnenlicht. Die Wirkung des Lichtes auf das System $AuCl_3 + H_2O +$ Seide ist besonders interessant: „un morceau de soie fut plongé dans une solution de nitro-murate d'or dans de l'eau distillée, on l'exposa aux rayons du soleil, ayant soin de l'humecter avec de l'eau: la teinte jaune que la solution métallique donne à la soie se changea en vert pâle, puis devint pourpre.“ Mit erstaunenswerter Klarheit spricht sie in ihrer Arbeit die Ansicht aus, daß es sich bei diesen Reduktionsprozessen eigentlich um eine Wasserzersetzung handelt. Der freigewordene Wasserstoff des Wassers führt die Reduktion des Metalles durch.

In der gegen Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts entstehenden reichlichen Zeitschriftenliteratur finden wir Versuche über Metallreduktion publiziert, bei denen tatsächlich kolloide Lösungen von mehr oder weniger großer Beständigkeit entstanden. Diese Angaben beziehen sich bis zum Jahre 1839 fast ausnahmslos auf das Gold. Oberkampf reduzierte 1811 Goldchlorid mit gasförmigem Wasserstoff und mit Phosphorwasserstoff. Bei seinen Arbeiten mit verdünnten Goldlösungen erhielt er gefärbte Flüssigkeiten „sans qu'il se formât aucun précipité“. Nach längerem Wasserstoffdurchleiten wurden die Goldchloridlösungen schön purpurfarben (d'une belle couleur rouge pourpre, semblable à celle du vin), durch Behandeln mit Phosphorwasserstoff färbten sie sich braun bis purpurn (une couleur brune qui passe bientôt à un beau pourpre foncé). Die Lösungen veränderten sich sehr wenig, wenn sie in verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden. Hofapotheker Krüger zu Rostock untersuchte 1821 die Wirkungen von Eiweiß und Klebstoffen auf Goldchlorid. Durch Hitze

koaguliertes Eiereiweiß wurde mit Wasser zerrieben und mit heißem destillierten Wasser ausgezogen und geschüttelt. Zu einer halben Unze des Filtrats wurden drei Tropfen Goldlösung gesetzt. „Es entstand sofort eine geringe weiße Trübung. Die Mischung blieb, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, ruhig stehen. Sie wurde täglich beobachtet. Am vierten Tage nahm die Flüssigkeit eine rötliche Farbe an, am fünften und sechsten Tage hatte die ganze Flüssigkeit eine ins Rötliche spielende violette Farbe angenommen. Ein Niederschlag war nicht entstanden." Mit einer Lösung von Hausenblase und Goldchlorid konnte eine durchsichtige himmelblaue Flüssigkeit erhalten werden, und Kleber aus Weizen gab eine veilchenblaue Lösung. „Die Oberfläche derselben war mit einem metallisch glänzenden Häutchen überzogen, welches von blau in rot spielte."

Pfaff erhielt (1822—28) durch Einwirken von Wasserstoff, dem sehr kleine Mengen von Schwefelwasserstoff beigemengt waren, auf verdünnte Goldchloridlösungen blaue Flüssigkeiten und beschrieb in seiner Analytischen Chemie gleiche Erscheinungen, hervorgerufen durch Galläpfeltinktur, Oxalsäure und andere organische Körper. Pelletier hatte schon 1820 in seinem ausführlichen Aufsatz „Faits pour servir à l'histoire de l'or" solche Wirkungen der organischen Substanzen auf Goldchlorid recht eingehend studiert. Bei Reduktionsversuchen mit saurem oxalsauren Kali erhielt er z. B. grünliche Flüssigkeiten. Eine solche Wirkung der Oxalsäure auf Goldchlorid wird auch von Gustav Rose erwähnt, der auf die klare grüne Farbe im durchfallenden Lichte und das braune undurchsichtige Aussehen der Flüssigkeit im reflektierten Lichte hinweist.

Kolloide Silberlösungen durch Reduktion mit Phosphorwasserstoff hat Heinrich Rose unabsichtlich bereitet (1828). Durch eine Silbernitratlösung wurde ein Strom von gasförmigem Phosphorwasserstoff gesandt. „Es entsteht im Anfange durch die ersten Blasen des hindurchgeleiteten Gases eine braune Färbung und dann ein brauner sehr voluminöser Niederschlag, von dem scheinbar in der Flüssigkeit viel aufgelöst zu sein scheint, eine braune Auflösung bildend. Filtriert man den braunen Niederschlag sehr bald, ohne ihn lange absitzen zu lassen, so läuft die Flüssigkeit braun durchs Papier." Nach Döbereiner's Entdeckung der katalytischen Kraft des Platinmoors wurden viele Versuche gemacht, die Substanz in geeigneter Weise aus Platinchlorid durch Reduktion zu erhalten. Dabei wurden Beobachtungen, die auf die vorübergehende Entstehung von kolloidem Platin hindeuten, vielfach gemacht, z. B. von Döbereiner selbst 1832. Eine Methode

aber, kolloides Platin in beständiger Form durch Reduktion zu gewinnen, wurde erst 1903 publiziert. Notizen über die Entstehung von gefärbten Flüssigkeiten bei Reduktion von Goldchlorid finden sich fortwährend in der Literatur. Wackenroder reduzierte mit Zinnchlorür, Oxalsäure, Eisenvitriol und schwefliger Säure und Berthier mit schwefliger Säure + Alkalisulfiten („la liqueur devient bleuâtre par transparence"). In Berzelius' Lehrbuch der Chemie (1844) und in dem ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie seines Schülers Heinrich Rose (I, 236, 1851) finden sich derartige Angaben über die Reduktion des Goldchlorids zu Flüssigkeiten verschiedener Farbe, die im durchfallenden Lichte klar, im reflektierten trübe erscheinen.

Außer solchen unzweideutigen Notizen über die Entstehung kolloider Metallösungen durch Reduktion wie den oben angeführten könnte ich hier noch die fast unzählige Menge von Abhandlungen zitieren, die sich auf die Herstellung des Cassius'schen Purpurs beziehen. Da aber diese Substanz keine kolloide Lösung ist, sondern eine Adsorptionsverbindung von Gold und Zinnsäure, die sich zwar mit Hilfe von Peptisationsmitteln in eine kolloide Lösung überführen läßt (siehe darüber unter den Peptisationsmethoden), bei deren Bildung aber die Konzentrationen der reagierenden Stoffe so gewählt werden, daß einigermaßen beständige kolloide Goldlösungen nicht entstehen können, und da die diesbezüglichen Abhandlungen nur äußerst selten von einer mehr oder weniger vorübergehenden Färbung des Reaktionsgemisches sprechen, so habe ich die umfangreiche Literatur über den Cassius'schen Purpur im allgemeinen nicht berücksichtigt.

Die Bildung von kolloiden Lösungen infolge Reduktion von Metalllösungen durch andere Metalle auf nassem Wege hat Fischer (1826/27) beobachtet. Im allgemeinen wird Gold durch positivere Metalle als Pulver oder Metallflitter ausgeschieden. Zinn unterscheidet sich aber von den anderen Metallen dadurch, „daß, nachdem es anfangs einen Teil Gold ausgeschieden und sich an dessen Stelle aufgelöst hat, Cassius-Purpur gebildet wird, wodurch die Auflösung eine rote Farbe annimmt." Auch bei der Reduktion von Silbernitratlösungen durch Zinn fand er eine ähnliche Erscheinung. Das Silber wurde nämlich teils in kompaktem, regulinischem Zustande erhalten, teils in Form einer Verbindung „von Silberoxydul mit Zinnoxyd". Diese „Verbindung" bildete einen braunen Bodensatz und färbte die Flüssigkeit gelbbraun. Wir haben es hier also mit dem später von Lottermoser (1901) beschriebenen „löslichen" Silberpurpur zu tun.

Die elektrolytische Reduktionsmethode zur Herstellung kolloider Lösungen ist erst in neuester Zeit (1902) von einiger Bedeutung geworden. Die ersten Andeutungen über derartige Versuche aber begegnen uns etwa hundert Jahre früher. Priestley (1803), Ritter (1804), Brugnatelli (1806), Ruhland (1815) haben darüber kleine Notizen mitgeteilt. In den durch Elektrolyse an der Kathode erhaltenen Substanzen erblickte man im allgemeinen Wasserstoffverbindungen (Silberhydrür, Goldhydrür). Poggendorff (1848) und vor ihm schon Ruhland (1815) wiesen aber nach, daß diese Substanzen nichts anderes seien als Metalle „in höchst fein zerteiltem Zustande".

Wir sehen also, daß die Entstehung von kolloiden Metallösungen durch Reduktion, besonders solche des Goldes, den Chemikern der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts wohlbekannt waren, und daß Notizen darüber sogar den Weg in die chemischen Handbücher jener Zeit gefunden haben. Die ganze Problemstellung der Wissenschaft war aber damals eine solche, daß für Erscheinungen wie die hier besprochenen im allgemeinen kein Interesse mehr übrig blieb. Zwar haben einzelne Forscher sich für eine Suspensionsnatur der erhaltenen Metallflüssigkeiten ausgesprochen, und zwar bietet Berzelius in seinem Lehrbuche einige denkwürdige Aeußerungen — von denen an anderer Stelle die Rede sein wird — über die kolloide Lösung des Bors; andere Gedanken und Entdeckungen beschäftigten aber damals die chemische Welt. So konnte es denn geschehen, daß, als Faraday im Anfange der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts seine Experimentaluntersuchungen über das Verhalten des Goldes zum Lichte begann, er so viele in den älteren Zeitschriften schon publizierte Erfahrungen neu entdecken mußte und daß er in unserer Zeit, namentlich seitdem Zsigmondy seine diesbezüglichen Forschungen wieder der Vergessenheit entrissen, in weiten Kreisen als der eigentliche Entdecker des kolloiden Goldes betrachtet wurde. Tatsächlich sind die Untersuchungen Faraday's durch ihre bewunderungswerte Klarheit und Gründlichkeit epochemachend in der Geschichte der Reduktionsmethoden, ebenso wie die Notizen von Berzelius auf dem Gebiete der mechanisch-chemischen Dispersionsmethoden und wie diejenigen von Davy und von Bredig hinsichtlich der elektrischen Dispersionsmethoden.

Im November 1856 überreichte Faraday der Royal Society eine Abhandlung, betitelt "On the experimental relations of gold (and other metals) to light". Der vierte Teil dieser Publikation enthält Faraday's Arbeiten über die Herstellung von kolloiden Goldlösungen durch Reduktion. Seine Hauptmethode besteht in der Verwendung von Phos-

phor als Reduktionsmittel. Im allgemeinen, sagt er, wird ein Stück Phosphor, das unter die Oberfläche einer Goldchloridlösung gebracht wird, mit einer körnigen, kristallinischen Schicht von metallischem Gold überzogen. Wenn aber die Lösung verdünnt und das Phosphorstück rein ist, erhält man das Gold reduziert in sehr kleinen Teilchen, die mit dem Lösungsmittel eine schöne rubinrote Flüssigkeit bilden. Er beschreibt ferner, wie diese durch Reduktion von Goldchlorid mit Phosphorlösungen in Schwefelkohlenstoff und Aethyläther erhalten werden können. "A quick and ready mode of producing the ruby fluid, is to put a quart of the weak solution of gold (containing about 0,6 of a grain of metal) into a clean bottle, to add a little solution of phosphorus in ether, and then to shake it well for a few moments: a beautiful ruby or amethystine fluid is immediately produced, which will increase in depth of tint by a little time. Generally, however, the preparations made with phosphorus dissolved in sulphide of carbon are more ruby than those where ether is the phosphorous solvent. The process of reduction appears to consist in a transfer of the chlorine from the gold to the phosphorus, and the formation of phosphorous acids and hydrochloric acid, by the further action of the water." Auch mit anderen Reduktionsmitteln hat Faraday Versuche angestellt. Einige seiner Beobachtungen sind in beistehender Tabelle I verzeichnet.

Tabelle 1

Reduktionsmittel	Eigenschaften der kolloiden Lösung
Ferrosulfat	Blaugrau (Mischung von Gold und Eisenoxyd)
Zinnchlorür	Purpur (Mischung von Gold und Zinnsäure)
Weinsäure	Amethystfarbig
Schwefelkohlenstoff	Rubinrot — Purpur — Violett
Aethyläther	Blau
Zucker	Rubin — Amethyst

Sehr bemerkenswert sind die Beobachtungen Faraday's über die Reinheit der bei diesen Operationen zu verwendenden Gefäße. Die Notwendigkeit, dieser Bedingung zu genügen, um stabile hochrote Goldlösungen zu erhalten, ist in neuerer Zeit besonders von Zsigmondy hervorgehoben worden und hat bei seinen klassischen Untersuchungen über kolloide Goldlösungen eine wichtige Rolle gespielt. Zur Zeit, als Faraday seine Arbeiten ausführte, waren die experimentaltecnnischen Hilfsmittel in dieser Hinsicht viel beschränkter, besonders

waren Gefäße aus gutem, schwerlöslichem Glas nicht zu haben. Nichtsdestoweniger hat Faraday die Bedeutung dieses Faktors völlig erkannt. Er schreibt darüber: "All the vessels used in these operations must be very clean; though of glass they should not be supposed in proper condition after weping, but should be soaked in water and after that rinsed with distilled water. A glass supposed to be clean, and even a new bottle, is quite able to change the character of a given gold fluid." Aehnliche Bemerkungen äußert er auch hinsichtlich des Einflusses von Salz- und Säurelösungen auf das kolloide Gold.

Einige Jahre bevor die Arbeiten Faraday's über das Gold publiziert waren, waren zwei wichtige Abhandlungen erschienen, die die Ausgangspunkte zweier großer Reihen von Untersuchungen bilden sollten. Es war die Abhandlung Wöhler's: „Ueber das Verhalten einiger Silbersalze in Wasserstoffgas" (1839) und Schneider's: „Untersuchungen über das Wismuth" (1853). Mit der ersteren beginnt die eigentliche Geschichte des kolloiden Silbers und der endlose Streit über die Existenz des Silberoxyduls, mit der letzteren die Geschichte des kolloiden Wismuts und des Wismutoxyduls.

Wöhler hatte beobachtet, daß honigsteinsaures und zitronensaures Silberoxyd, in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas bei 100 ° erhitzt, sich rasch braun färbten und nachher in Wasser mit tiefer Portweinfarbe löslich waren. Für Silberzitrat begann die Reaktion schon bei Zimmertemperatur. Wöhler deutete die Erscheinung als eine Reduktion der Silberoxydsalze zu Oxydulsalzen und wies auf einige Beobachtungen Faraday's hin (Literaturverz. 11), der ein Silberoxydul durch Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Silberoxydlösung erhalten haben sollte. Später (1860) berichteten Wöhler und Rautenberg über molybdänsaures Silberoxydul, wolframsaures Silberoxydul, chromsaures Silberoxydul und andere derartige Präparate, welche aber in Wasser unlöslich waren. Sie wurden im allgemeinen durch Einleiten von Wasserstoffgas in die ammonikalischen Lösungen der entsprechenden Oxydsalze unter schwachem Erwärmen dargestellt.

Die Versuche von Wöhler wurden zunächst von Freiherrn von Bibra 1875 im Zusammenhang mit einer Untersuchung über Silberchlorür wiederholt und bestätigt. Das möglichst fein zerriebene Silberzitrat wurde in einem auf 100 ° erwärmten Kölbchen mit reinem, getrocknetem Wasserstoff behandelt. Schon nach einer Viertelstunde färbte sich das Salz dunkel, die vollständige Umwandlung erforderte aber sieben bis acht Stunden. Das so erhaltene Präparat löste sich nach Auswaschen der überschüssigen Zitronensäure mit weinroter Farbe

in Wasser. Von Bibra betrachtet wie Wöhler sein Präparat als zitronensaures Silberoxydul.

Im Jahre 1886 publizierte Newbury eine Reihe von Versuchen auf dem gleichen Gebiete. Im Gegensatz zu Wöhler und von Bibra konnte er nicht Produkte von konstanter Zusammensetzung erhalten. Das Silberzitrat verlor bei der Wasserstoffbehandlung mehr und mehr an Gewicht — unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxyd —, während es nach der Subzitrattheorie nicht Gewichtsverlust, sondern Gewichtsvermehrung erleiden sollte. Newbury bemerkt, daß die wässerige Lösung des Präparates im durchfallenden Lichte zwar eine klare rote Flüssigkeit bildet, im reflektierten Lichte aber grau und „cloudy" aussah. "It seems to me highly probable", schreibt er, "that this red colour is caused by findly divided metallic silver." In gleicher Richtung äußern sich Bailey und Fowler (1887). Sie unterwarfen den Wöhler'schen Versuch einer quantitativen Untersuchung und glaubten folgende Reaktionsformel aufstellen zu können:

$$C_6H_5Ag_3O_7 = C_6H_3Ag_3O_6 + H_2O$$
$$2\,C_6H_5Ag_3O_7 + 3\,H_2 = 2\,C_5H_6O_4 + 6\,Ag + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

im Gegensatz zu der von Wöhler und von Bibra vermuteten Gleichung:

$$2\,C_6H_5Ag_3O_7 + H_2 = C_6H_5Ag_6O_7 + C_6H_8O_7$$

Das Endprodukt sollte also metallisches Silber enthalten. Einige optische Versuche, die sie mit der wässerigen Lösung des „Silbersubzitrats" anstellten, bestätigten diese Vermutung.

Die Frage nach der Existenzfähigkeit von Silberoxydulverbindungen war jetzt hochaktuell geworden. Seinen Höhepunkt erreichte der Streit mit dem Jahre 1887, während dessen acht Abhandlungen von von der Pfordten, Bailey, Bailey und Fowler, Muthmann, Drechsel und Friedheim erschienen. Besonders wichtig ist die Arbeit von Muthmann. Er bestätigt zunächst die Beobachtungen von Newbury hinsichtlich des Verlaufs der Wöhler'schen Reaktion und richtet dann seine Bestrebungen auf die genaue Untersuchung der roten Flüssigkeit, die bei der Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhalten wird. Die Reindarstellung einer möglichst konzentrierten Lösung gelang am besten durch Behandeln der Wöhler'schen Substanz mit Ammoniak und darauffolgende Dialyse gegen reines Wasser.

Der Dialysierversuch Muthmann's ist von fundamentaler Bedeutung. Es zeigte sich nämlich, daß die rote Flüssigkeit die Membran des Dialysators nicht zu durchdringen vermochte. Nur unverändertes

Silberzitrat und Ammoniak gingen in das Außengefäß des Dialysators über. Die kolloide Natur der Wöhler'schen Substanz war damit bewiesen. Muthmann zeigte ferner, daß dieses Kolloid aus metallischem Silber bestand. Neutralsalze fällten metallisches Silber, und durch Gefrieren der roten Flüssigkeit wurde auch metallisches Silber erhalten.

Schon aus obigen Gründen durfte behauptet werden, daß die sogenannten Silberoxydulverbindungen nur Gemenge sind, Muthmann führte aber noch den Nachweis, daß die Rautenberg'schen Substanzen nur Gemenge von Oxydsalzen und metallischem Silber sind.

Einige Einwände gegen die Untersuchungen Muthmann's wurden von Drechsel und von von der Pfordten gemacht, brachten aber nichts wesentlich Neues.

Mit der Reindarstellung des Silberhydrosols durch Muthmann endet die erste Epoche in der Geschichte des kolloiden Silbers.

Der Entwickelung der Wöhler'schen Methode zum Teil zeitlich parallel, aber mit ihrem Schwerpunkte in den neunziger Jahren, geht eine Reihe von anderen Untersuchungen, die in der Ausarbeitung einiger sehr guter Reduktionsmethoden für das kolloide Silber resultierten, besonders dank der klassischen Arbeiten von Carey Lea.

Die fraglichen Methoden beziehen sich auf die Reduktion auf nassem Wege.

Schon Heinrich Rose hatte (1857) beobachtet, daß Silberoxyd, mit Mangansulfat behandelt, eine tiefschwarze Flüssigkeit gibt. „In der filtrierten Lösung ist viel Silberoxyd, aber kein Manganoxydul; die ganze Menge des Mangans ist in dem schwarzen Rückstand, der aber außerdem sehr viel Silber enthält."

Von der Pfordten teilt 1885 einige Reduktionsversuche mit, die seiner Meinung nach zu roten Lösungen von Silberoxydulsalzen führten. Er reduzierte Silbernitrat oder -sulfat mit phosphoriger und schwefliger Säure. „Versetzt man etwas konzentrierte Silbernitratlösung mit chlorfreier phosphoriger Säure, so bleiben die gemischten Flüssigkeiten zuerst vollkommen klar. Alsdann tritt in der Kälte langsam — rascher, wenn man die Silberlösung zuvor im Wasserbade angewärmt hatte — die rote Färbung auf; sobald sie am intensivsten ist, beginnt auch schon die Abscheidung eines schwärzlichen Körpers, der metallisches Silber oder Silberoxydul ist." Die färbende Substanz der roten Lösung hielt er für ein Silberoxydulsalz. Im Jahre 1887 erschien ein zweiter Aufsatz, in dem er ausführlicher über die Bereitung der roten Lösung und der schwärzlichen Substanz berichtet: Die Weinsäure-Reaktion und

die Phosphorigsäure-Reaktion. Nach der ersten wird zu einer verdünnten, mit wenig Silbernitrat versetzten Lösung von Natriumzitrat tropfenweise verdünntes Alkali zugefügt. Die sich zuerst bildenden braunen Flocken lösen sich klar und farblos auf. „Bei weiterem allmählichen Zusatz wird die Flüssigkeit gelb, dann rötlich, dann tiefrot. Zugleich trübt sie sich aber durch Ausscheidung eines Körpers, der sich langsam zu Boden setzt. Nach einigen Stunden sitzt am Boden des Gefäßes ein feiner, tiefschwarzer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und ungefärbt ist." Genaue praktische Vorschriften über die zweckmäßigste Herstellung dieses schwarzen Körpers werden dann gegeben.

Die zweite Methode, Reduktion von Silbernitratlösung mit phosphoriger Säure, gibt gleichfalls nur in verdünnten Lösungen die schöne Rotfärbung. In konzentrierteren Lösungen, besonders beim Zusatz von Ammoniak, fällt unmittelbar ein schwarzer Niederschlag ohne vorherige Rotfärbung der Flüssigkeit, d. h. die Reaktion verläuft so schnell, daß die zunächst entstehende kolloide Lösung unmittelbar in Gel verwandelt wird.

Während in Europa noch alle Versuche über kolloides Silber sich um Beweise für die Existenz oder Nichtexistenz von Silberoxydulverbindungen drehten, hatte ein amerikanischer Forscher, Carey Lea zu Philadelphia, 1886 Versuche über das Wöhler'sche Präparat in Angriff genommen, die zu einer neuen „nassen" Reduktionsmethode für kolloides Silber führten. Carey Lea vermochte mit Hilfe seiner Methode Präparate von so hohem Silbergehalte zu bereiten, daß sie unmöglich für Oxydulverbindungen gehalten werden konnten.

Zur Zeit, wo er seinen ersten diesbezüglichen Aufsatz publizierte (1889), war schon die Muthmann'sche Arbeit erschienen, in der dieser Forscher die wahre Natur der roten Silberlösungen erkannt hatte. Es lag also für Carey Lea, der jetzt solche Substanzen aus fast reinem Silber darzustellen gelernt hatte, sehr nahe, der Ansicht von Muthmann beizustimmen und auf diesem Grunde seine weiteren Untersuchungen aufzubauen. Aber auch jetzt sollte das kolloide Silber mißverstanden werden. Carey Lea nahm an, er habe es mit allotropischen Modifikationen des Silbers zu tun. Die Resultate Carey Lea's waren in der Tat glänzend. Er stellte Silberpräparate (auch in fester Form) von sehr verschiedenem Aussehen dar, unter anderem eine goldähnliche Form, "when dry, exactly resembling metallic gold". Dieser letzte Versuch besonders erregte großes Aufsehen. Er wurde in allerlei Zeitungen der neuen und alten Welt jener Zeit besprochen,

kommentiert und — mißverstanden. Man meinte, die Transmutation, das alte Problem der Alchimisten, wäre gelöst: Carey Lea habe Silber in Gold verwandelt[3]).

Seine Methode besteht in der Reduktion von Silbernitratlösung mit Ferrozitrat oder Eisenalkalidoppelzitraten oder durch Reduktion mit den entsprechenden Tartraten. In verdünnten Lösungen werden rote Färbungen hervorgerufen, in konzentrierteren werden unter Verwendung von Zitraten blaue, mit Tartraten (unter gewissen Umständen) kupfer- oder goldähnliche Körper erhalten. Sie können mit gewissen Salzlösungen — nicht mit reinem Wasser — ausgewaschen werden und lassen sich nach Eintrocknen wieder in Wasser lösen. Es sind dies die sogenannten festen Hydrosole des Silbers. Carey Lea erkannte später, daß die Bildung von kolloidem Silber — oder, wie er es nannte, allotropisches Silber — eine viel allgemeinere Reaktion ist als zuerst angenommen wurde. "Wherever in the reduction of silver a reddish colour shows itself, that may be taken as a probable indication that allotropic silver has been formed, even although it may be destroyed before it can be isolated."

"What is rather remarkable is that allotropic silver is produced abundantly in certain very familiar reactions in which its presence has never been suspected: so abundantly in fact that some of these reactions constitute the best methods of obtaining silver in the soluble form.

Unter diesen Reaktionen sind besonders die Reduktion von Silbernitrat mit Dextrin oder Tannin in alkalischer Lösung für die Herstellung von kolloidem Silber von Bedeutung. Bei Verwendung von Dextrin wird Kali oder Natron gebraucht. Tannin hat ein so hohes Reduktionsvermögen, daß die Alkalikarbonate, ja sogar die Karbonate der alkalischen Erden und dasjenige des Magnesiums Verwendung finden können.

Die Arbeiten Carey Lea's wurden zunächst von Prange (1890) und Schneider (1891—1894) weitergeführt. Sie machten wichtige Beobachtungen über die physiko-chemischen Eigenschaften des kolloiden Silbers, hatten aber hinsichtlich der Darstellungsmethoden nur wenig Neues hinzuzufügen. Prange zeigte durch Koagulations- und Dialysierversuche die kolloide Natur der Carey Lea'schen Silberlösungen und führte einige Verbesserungen in der Reinigung der Substanzen

---

[3]) Vgl. August Strindberg, Inferno S. 176, Stockholm 1897 (deutsch von E. Schering).

ein. Schneider hat genauere Vorschriften über die Reindarstellung des Silberhydrosols angegeben und die Bereitung von Silberalkosolen beschrieben.

Die Geschichte der Methoden, die zur Herstellung kolloider Lösungen des Wismuts führten, sind, wie schon erwähnt wurde, denjenigen der Silberhydrosole mehrfach analog. Der erste Versuch ist auch hier eine Reduktion eines organischen Salzes im Wasserstoffstrome. Schneider setzte (1853) Wismuttartrat und Kaliumbismyltartrat bei 150—160° resp. 200° einem Strome von trockenem Wasserstoffgas aus und erhielt so eine schwarzbraune Substanz, die, mit Wasser behandelt, dunkelbraune Lösungen lieferte, „aus denen durch Zusatz von Kali unter Erwärmen voluminöse braune Niederschläge abgeschieden werden konnten". Durch Reduktion auf nassem Wege wurden von Schneider ähnliche braune Flüssigkeiten erhalten, z. B. aus einer Lösung von Zinnoxyd in Weinsäure und Kali (bis zur neutralen Reaktion), die 1 Mol Zinnoxyd enthielt, und einer Lösung von 1 Mol weinsaurem Wismutoxydkali. Das anfangs ganz klare und farblose Reaktionsgemisch „färbt sich bald, wird zuerst weingelb, durchläuft dann allmählich alle Nuancen des Braun, und bleibt endlich bei einem dunklen Kastanienbraun stehen". Sind die Lösungen sehr konzentriert, so werden braune Niederschläge erhalten, die mit Hilfe von wenig Alkali peptisiert, d. h. in Lösung gebracht werden können. Dies gelingt auch mit reinem Wasser. „Die tingierende Kraft der in dieser Lösung enthaltenen Verbindung ist ganz außerordentlich stark, denn noch bei etwa 1000facher Verdünnung (d. h. 1000 Teile Wasser auf 1 Teil Wismut) erhält man eine Flüssigkeit von dunkelrotbrauner, der des Portweins nicht unähnlicher Farbe." Schneider hielt seine Präparate für „zinnsaure Wismutoxydulsalze". —

Es dauerte lange Zeit, bis die Versuche Schneider's wiederholt, kontrolliert und weitergeführt wurden. Erst gegen Ende der neunziger Jahre geschah dies durch die Arbeiten von Treubert und Vanino (1898—1899) sowie von Lottermoser (1899). Es handelte sich in diesem Falle ganz wie beim Silber um die Frage der Existenz von Oxydul und Oxydulverbindungen. Schneider hatte die Frage bejahend beantwortet. Es herrschte aber seitdem große Unsicherheit auf diesem Gebiete, und die Angaben über das Wismutoxydul gingen weit auseinander. Treubert und Vanino machten es sich deshalb zur Aufgabe, die ganze Frage gründlich durchzuprüfen.

Sie reduzierten zuerst Wismutsalze mit Zinnchlorür und wiesen nach, „daß bei einem Ueberschuß von alkalischer Zinnchlorürlösung

auf Wismutsalze kein Wismutoxydul, sondern elementares Wismutoxydul entsteht". Ferner zeigten sie, daß bei Reduktionsreaktionen mit Wismutsalzen im allgemeinen entweder metallisches Wismut oder Gemenge von metallischem Wismut und Wismutoxyd entstehen. Schneider erwiderte hierauf, daß die Bildung der vermutlichen Wismutstannaten, die, obgleich von sehr dunkler Farbe, doch in verdünntem Zustande völlig klar waren und also unmöglich metallisches Wismut enthalten konnten, und „in denen nach Ausweis ihres ganzen Verhaltens Wismutoxydul als Beweis fungiert", ein schwerwiegendes Argument gegen die Ansichten von Treubert und Vanino bildete. Demgegenüber wiesen die letzteren darauf hin, daß scheinbare optische Homogenität durchaus kein Beweis dafür ist, daß das Wismut nicht als Metall vorliegt, „da bekanntlich auch Metallen im sogenannten Kolloidzustande die Eigenschaft zukommt, klare Lösungen zu bilden". Nach diesem Hinweis ging die Frage schnell ihrer Lösung entgegen. Treubert und Vanino zeigten 1899 im Verein mit Stöckl, daß die Lösungen Schneider's alle charakteristischen Eigenschaften der Kolloidlösungen besaßen.

Schon bevor die erste Abhandlung von Treubert und Vanino erschienen war, hatte Lottermoser im Anschluß an eine Arbeit über kolloides Quecksilber versucht, eine Reduktionsmethode für kolloides Wismut zu finden. Seine Methode zur Herstellung von kolloidem Quecksilber (1898) bestand in der Reduktion von Merkuronitrat mit Stannonitrat in schwachsaurer Lösung. Er versuchte dasselbe Verfahren bei Wismut, aber zunächst ohne Erfolg. Es erwies sich nämlich hier als notwendig, in alkalischer Lösung zu arbeiten. Um die Konzentration der Hydroxylionen möglichst niedrig zu halten, benutzte er Ammoniak. Die Reduktion wurde so ausgeführt, daß eine mit Ammoniak und Ammoniumzitrat versetzte Lösung von Wismutnitrat mit einer Lösung von Zinnchlorür in ammoniakalischem Ammoniumzitrat im Verhältnisse 3 Mol Zinnoxydul auf 2 Mol Wismutoxyd vermischt wurde. Braunfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung „eines feinen schwarzen Niederschlags" zeigte das Gelingen der Reduktion an. „Der Niederschlag des kolloiden Wismuts wird von Wasser mit tief dunkelbrauner Farbe aufgenommen." Auch Kupfersalze und Silbersalze werden in alkalischer Lösung (in Gegenwart von Zitronensäure) von Zinnchlorür zu kolloiden Lösungen der entsprechenden Metalle reduziert.

Die Frage nach der Natur der Schneider'schen Präparate hatte somit seine Antwort erhalten, und zwar zugunsten der Nichtexistenz

des Wismutoxyduls. Einige Jahre später zeigte aber Tanatar, daß eine solche Verbindung (BiO) in der Tat dargestellt werden kann, jedoch auf ganz anderem Wege — durch Dissoziation von basischem Wismutoxalat.

Wir unterbrachen die Erörterung der Geschichte der Reduktionsmethoden des kolloiden Goldes mit Faraday's Arbeiten, also mit dem Jahre 1857. Das nächste epochemachende Ereignis bilden die Untersuchungen von Zsigmondy 1898. Während der zwischenliegenden Zeit wurden mit einigen Ausnahmen nur Abhandlungen von untergeordnetem Interesse veröffentlicht. So untersuchte z. B. Liversidge die Einwirkung von Pilzvegetationen auf Goldchloridlösungen mit und ohne Zusatz von anderen Reduktionsmitteln. Unter Zusatz von ätherischer Phosphorlösung erhielt er rote, purpurfarbene, blaue und grüne Flüssigkeiten. So auch mit benzolischer Phosphorlösung und äthylalkoholischer Phosphorlösung. Pilzvegetationen aus Kaliumazetat- und Zitronensäurelösungen verursachten blaue und purpurne Farben ohne Zusatz von anderen Reduktionsmitteln.

Krüß und Schmidt beobachteten 1887, daß beim Zusatz von schwefliger Säure zu einer verdünnten Goldchloridlösung „kirschrote Lösungen" entstanden, die relativ beständig waren, z. B. längeres Kochen aushielten. Die Natur dieser Färbung erschien ihnen sehr rätselhaft; sie konnten die Ursache des Vorgangs nicht ergründen.

Die Abhandlung Zsigmondy's erschien in den Annalen der Chemie 1898 unter dem Titel: „Ueber wässrige Lösungen metallischen Goldes". Er reduzierte eine stark verdünnte, schwach alkalische Lösung von Goldchlorid in der Siedehitze mit Formaldehyd, Azetatdehyd, Alkohol oder Hydroxylamin. Formaldehyd erwies sich als am geeignetsten. Zsigmondy gibt genaue Vorschriften an, nach denen hochrote Goldhydrosole leicht und sicher erhalten werden können. Am wichtigsten ist die Reinheit des zu verwendenden destillierten Wassers.

Die große Bedeutung dieser Arbeit für die Herstellung kolloider Lösungen liegt in dem zielbewußten Versuch, eine gut kontrollierbare und genau reproduzierbare Methode zu finden, die es gestattet, kolloide Lösungen von großer Reinheit und kleiner, relativ gleichmäßiger Teilchengröße zu bereiten. Die Zsigmondy'sche Methode wurde auch später auf andere Metalle ausgedehnt. So stellte z. B. Lottermoser 1901 durch Reduktion mit Formaldehyd die Hydrosole von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium her.

Untersuchungen, die sich direkt auf das Suchen nach neuen Herstellungsmethoden für kolloide Lösungen beziehen, werden von jetzt an immer zahlreicher. Mit dem Jahre 1903 finden wir in dem systematischen Register des Chemischen Centralblatts sogar eine besondere Rubrik für kolloide Metalle.

Die wichtigsten Untersuchungen des zwanzigsten Jahrhunderts auf dem Gebiete der Reduktionsmethoden können in folgende Reihen geteilt werden:

die Reduktion mit Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat usw. nach Gutbier und seinen Mitarbeitern;
die Protalbin- und Lysalbinsäuremethode von Paal und seinen Schülern;
die Arbeiten von Henrich, Garbowski und Hanriot über die Reduktionswirkungen verschiedener organischer Verbindungen, besonders Phenolen, Kiononen und aromatischen Aldehyden;
die Akroleïnmethode von Castoro;
die Arbeiten von Vanino und Mitarbeitern über Reduktion mit Wasserstoff, Alkoholen, Zuckerarten, Terpenen und ätherischen Oelen im allgemeinen;
die Reduktion mit Kohlenoxyd von Donau;
die neuen Arbeiten von Zsigmondy über die Reduktion unter Beihilfe der Keimwirkung zugesetzter Kolloidteilchen;
die Silberreduktion mit Wasserstoffgas nach Kohlschütter;
die elektrolytische Reduktion von Billitzer.

Die Arbeiten von Gutbier im Verein mit Resenscheck und Hofmeier erstrecken sich über die Jahre 1903 — 1905 und beziehen sich auf die Reduktion mit Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat, Phenylhydrazinchlorhydrat, unterphosphoriger Säure, Schwefeldioxyd und Sulfiten. Die Reduktion wird im allgemeinen in sehr verdünnter Lösung vorgenommen, teils bei gewöhnlicher, teils bei erhöhter Temperatur (40 — 80°) mit oder ohne Zusatz von Schutzkolloid, z. B. Gummiarabikum. Mit Hilfe von Hydrazinhydrat stellten sie die flüssigen (und in einigen Fällen auch die festen) Hydrosole von Gold, Platin, Palladium, Iridium, (Osmium), Silber, Quecksilber (nur vorübergehend), Tellur und Selen her. Für die Herstellung der Hydrosole von Wismut, Kupfer und Quecksilber wurde unterphosphorige Säure benutzt. Hydroxylaminchlorhydrat und Phenylhydrazinchlorhydrat hat eine viel beschränktere Verwendbarkeit: gute Lösungen von Gold und

Tellur können damit bereitet werden. Schwefeldioxyd reduziert bei 50 — 60° Tellur aus salzsauren Lösungen von Tellurdioxyd. Die so erhaltenen Hydrosole sind aber wenig beständig. Daß Schwefeldioxyd aus vielen Verbindungen die Elemente in Form von kolloiden Lösungen auszureduzieren vermag, war ja übrigens schon seit langem bekannt. Hans Schulze hatte z. B. 1885 in dieser Weise das Hydrosol des Selens dargestellt.

Paal hat im Verein mit seinen Schülern eine Reduktionsmethode ausgearbeitet, die auf den interessanten Eigenschaften gewisser von ihm dargestellter organischer Präparate, der Alkalisalze der Lysalbin- und Protalbinsäure, beruht. Diese Substanzen, welche aus Eiweißstoffen durch Behandeln mit Alkalien gewonnen werden, üben auf anorganische Kolloide energische Schutzwirkungen aus. Auf Metallverbindungen wirken sie auch reduzierend. Der Reduktionsmechanismus ist nicht ganz einfach. Zu einer Lösung von lysalbin- oder protalbinsaurem Natrium wird eine Salzlösung des in Frage stehenden Metalls gesetzt, bis nichts mehr ausfällt. Der gewaschene Niederschlag — ein Metallsatz der organischen Säure — wird in Natronlauge gelöst, wobei ein Metallhydroxyd sich bildet. Letzteres wird alsdann der Reduktion unterworfen. Bei einigen Metallen, wie Silber und Gold, kann diese Reduktion einfach durch Erwärmen auf dem Wasserbade erreicht werden, bei den meisten muß aber ein besonderes Reduktionsmittel verwendet werden. Als solche eignen sich Hydrazin, Hydroxylamin, Natriumamalgam, Aluminium und Wasserstoff. Für die Herstellung von kolloidem Platin, Palladium, Selen, Tellur und Kupfer kann Hydrazinhydrat verwendet werden. Iridium erhält man am besten mit Natriumamalgam, Osmium mit Aluminium oder durch Behandeln mit Hydrazinhydrat und nachträglicher Reduktion der getrockneten Substanz mit gasförmigem Wasserstoff bei 30 — 40°. Kolloides Kupfer kann gleichfalls auf trockenem Wege aus dem festen Hydrosol des Kupferoxyds durch Einwirkung von Wasserstoffgas, und zwar bei einer Temperatur von etwa 200° hergestellt werden. Kupfer und Tellur erhält man durch Einhalten gewisser Detailvorschriften in verschiedenen Farben; Kupfer rot oder blau, Tellur braun oder blau.

Der große Vorteil dieser Methode ist besonders darin zu suchen, daß es mit Hilfe derselben im allgemeinen gelingt, die Hydrosole vieler Metalle in fester Form zu gewinnen.

Schon 1883 hatte Loew Versuche über einige eigentümliche Verbindungen von Silber mit eiweißartigen Körpern angestellt, die gewissermaßen als Vorläufer der Paal'schen Methode betrachtet werden

können. „Frisch gefälltes Silberalbuminat, etwa 10 g Trockensubstanz entsprechend, wurde mit 600 ccm 4 prozentigem Ammoniak bis zur Lösung erwärmt, nach Zusatz von 100 ccm einer ammoniakalischen 10 prozentigen Silbernitratlösung 14 Stunden digeriert und hierauf die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt. Der erhaltene flockige, rotbraune Niederschlag wurde nach dem Auswaschen nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisiert und der ausfallende Körper gut ausgewaschen. Der Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich jedoch in verdünnten Alkalien sowie verdünnter Schwefelsäure, woraus ihn Salze wieder fällen. Die Analyse ergab:

$$C = 34{,}30 \text{ Proz.}, \quad H = 4{,}51 \text{ Proz.}, \quad N = 9{,}50 \text{ Proz.},$$
$$Ag = 32{,}20 \text{ Proz.}, \quad (O + S) = 19{,}49 \text{ Proz.},$$

woraus ersichtlich ist, daß das Verhältnis von C : N noch dasselbe ist wie im Eiweiß, resp. Pepton, nämlich $C_4 : N_1$, aber der Sauerstoffgehalt relativ größer geworden ist. Bemerkenswert ist das Verhalten des Silbers in dieser Verbindung; dasselbe scheidet sich nämlich sowohl bei Digestion des Körpers mit Barytwasser wie mit Salzsäure zum größten Teil als Metall aus, während ein Körper von den Reaktionen des Peptons in Lösung geht." „Einen Körper von noch viel höherem Ag-Gehalt erhält man, wenn man der ammoniakalischen Mischung von Silbernitrat und Eiweiß noch Aetzkali zusetzt. In diesem Falle jedoch wird bei nicht vorsichtiger Operation leicht metallisches Silber abgeschieden. Frisch gefälltes Silberalbuminat, 5 g Trockensubstanz entsprechend, wurde in 300 ccm 3 prozentigem Ammoniak gelöst, dann 65 ccm 10 prozentige ammoniakalische Silbernitratlösung und 5 g Aetzkali zugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade digeriert, bis sich eben eine Ausscheidung metallischen Silbers zu zeigen begann. Beim Neutralisieren mit Schwefelsäure bildet sich nun ein dunkler Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser in Ammoniak mit schwarzgrüner Farbe löslich ist. Diese Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen silberglänzenden Spiegel, den Ammoniak wieder mit dunkelgrüner Farbe löst. In Wasser und verdünnten Säuren ist der Körper unlöslich; konzentrierte Salpetersäure oxydiert denselben mit großer Energie, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn schwierig mit grüner Farbe auf. Beim Trocknen nimmt er einen metallischen silbergrauen Glanz an, gibt beim Erhitzen im Röhrchen brenzlich-ölige Produkte vom Geruch verbrannten Horns und hinterläßt Kohlenstoffsilber. Der Silbergehalt des Körpers wurde zu 82,4 Proz. gefunden. Daß hier nicht an eine Silberverbindung im gewöhnlichen Sinne zu

denken ist, versteht sich von selbst. Bei einem andern Versuche, bei welchem 50 g Eiweiß (koaguliert und gewaschen), 45 g Ag_2O, 30 g Aetzkali und 600 ccm 5 prozentiges Ammoniak angewendet und diese Mischung 4 Stunden digeriert wurde, erhielt ich ein Produkt, das nach dem Waschen, Wiederlösen in konzentriertem Ammoniak und Wiederfällen mit Schwefelsäure 77,1 Proz. Silber enthielt. Dieser Körper löste sich mit tief orangeroter Farbe in Ammoniak zu einer opalisierenden, fast trübe erscheinenden Flüssigkeit. — Durch Trocknen verliert der Körper an Löslichkeit und nimmt ebenfalls Metallglanz an. Wird der Körper im nicht getrockneten Zustande mit Wasser gekocht, so geht ein Körper in Lösung, der farblos ist und die Reaktionen der peptonisierten Eiweißkörper gibt. Ganz analog, doch bedeutend rascher wirken Barytwasser oder Salzsäure. Chlorsilber bildet sich bei Behandlung mit letzterer in nur geringer Menge, während nahezu 90 Proz. des Gesamtsilbers als Metall hierbei ausgeschieden werden. Das eigentümliche Verhalten des Silbers, sowie die entschieden nur von Metall abhängigen Färbungen scheinen mir für die Annahme zu sprechen, daß es sich hier um Verbindungen von wechselnden Mengen molekularen Silbers mit partiell oxydiertem Silberalbuminat handle."

Die ausführlichsten und systematischsten Versuche über die Wirkung verschiedener organischer Verbindungen hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Reduktionsmittel zur Herstellung kolloider Lösungen sind von Henrich, Garbowski und Vanino ausgeführt worden. Henrich untersuchte die Wirksamkeit der mehrwertigen Phenole und stellte mit Hilfe von Hydrochinon, Pyrokatechin und Pyrogallol die Hydrosole des Goldes, des Platins, des Silbers und des Quecksilbers her. Die reduzierende Kraft der mehrwertigen Phenole soll mit der Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül zunehmen. „Außerdem ist deren Stellung im Benzolkern von Einfluß. Wenn sich die Hydroxylgruppen in o- und p-Stellung befinden, ist die reduzierende Kraft am intensivsten. Deshalb reduzieren Hydrochinon und Brenzkatechin stärker als Resorzin und Pyrogallol mehr als die beiden ersteren." Garbowski beschäftigte sich in ähnlicher Weise mit Phenolen, Phenolsäuren, Aldehyden und Phenolaldehyden. „Was die allgemeinen Schlüsse anbetrifft, welche sich in bezug auf das Verhalten der Salzlösungen von Gold, Platin und Silber gegen die verschiedenen organischen Verbindungen ziehen lassen, so tritt vor allem ein verschiedenes Kolloidbildungsvermögen der genannten Metalle hervor: Goldchlorid gibt meist momentan, und zwar schon in einer Verdünnung von 0,0001-Normallösung die bekannten, tiefrot gefärbten Lösungen; auch Platin-

chlorid vermag charakteristisch gefärbte Sollösungen ziemlich rasch zu bilden, während bei Silber die Reduktion meist langsamer stattfindet und zuweilen dazu ein größerer Konzentrationsgrad erforderlich ist. Die Wärme wirkt in dieser Beziehung allgemein beschleunigend. Im ersten Moment der Solbildung wurde oft eine vorübergehende, ganz schwache Rosafärbung beobachtet, ein Farbenton, welcher meist rasch in die mehr oder weniger charakteristischen, später eintretenden tieferen Töne übergeht, im ersten Moment aber, besonders in den höchst verdünnten Lösungen zur Verwechselung der einen Lösung mit der anderen Anlaß geben kann. Uebrigens ist solche Verwechselung später — bei Einstellung der Solfarbe — namentlich zwischen einigen Gold- und Platinlösungen auch nicht ausgeschlossen. In der von Henrich gemachten Beobachtung betreffs der Abhängigkeit der reduzierenden Eigenschaft der Phenole von der Anzahl der Hydroxylgruppen und von ihrer Stellung läßt sich zugeben, daß diese Abhängigkeit jedenfalls mehr in erster als in zweiter Hinsicht zutage tritt, so daß Phlorogluzin (3 Hydroxylgruppen in m-Stellung) viel aktiver ist als Brenzkatechin (2 Hydroxyle in o-Stellung). Eine Karboxylgruppe schwächt zwar die reduzierende Eigenschaft eines Phenols, hebt sie aber nicht auf, wobei zwischen den verschiedenen Phenolsäuren eine analoge Reihenfolge wie zwischen den Phenolen sich einstellt. Den Aldehyden der Fettreihe scheint die Eigenschaft, vorübergehende, zuweilen auch beständigere Sollösungen zu geben, gemeinschaftlich zu sein. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt ihr Wirkungsvermögen, wie es ja auch vorauszusehen ist, ab. Die Methoxylgruppe schwächt die Wirkung eines Phenols wie die eines Aldehyds.

Schon Phenol selbst bringt in der neutralisierten 0,001 norm. Goldchloridlösung nach einiger Zeit eine Dunkelrosafärbung hervor. Die Platin- und Silber-Salzlösungen verhalten sich träger. Steigt die Anzahl der Hydroxylgruppen, so vergrößert sich auch das Kolloidbildungsvermögen in der oben angedeuteten Weise. Oxyhydrochinon, Tetraoxy- und Hexaoxy-Benzol sind nicht untersucht worden."

Von den Phenolsäuren untersuchte Garbowski: Salizylsäure, Protokatechussäure, Gallussäure, Tannin und Chinasäure. „Die erste Stelle in bezug auf die Eigenschaft der Solbildung nimmt Gallussäure ein, wobei sie manchmal, z. B. bei Platin, noch aktiver ist als Pyrogallol. Dann folgen Tannin und die anderen Phenolsäuren; bei Chinasäure ist die Aktivität trotz der vier Hydroxylgruppen schon sehr abgeschwächt. Zu bemerken ist die Eigenschaft der Gallussäure, grüne Gold- und Platinsole zu geben."

Auch Aldehyde und Phenolaldehyde wurden von Garbowski geprüft. Sowohl das Formaldehyd wie die höheren Homologen der alifatischen Aldehyde: Acet-, Propyl- und Valeraldehyd zeigten solbildende Eigenschaften. „Mit Goldchloridlösung geben sie rote bis rotviolett gefärbte Sole. Bei Platin und Silber war die Wirkung von Valeraldehyd nicht mehr zu erkennen, die anderen färbten die Platinlösung bräunlich, die Silberlösung schmutziggrau opalisierend. Unvorsichtiges Erwärmen der Gold- und Silberlösungen führt oft zu Spiegelbildung.

Mit Benzaldehyd ist es mir nicht gelungen, eine Solbildung zustande zu bringen", schreibt er, „wohl aber mit Salizylaldehyd, mit welchem grünliche Goldlösungen und gelbe Platin- und Silberlösungen erhalten worden sind.

Vanilin wirkte nur auf Goldchlorid unter Bildung bläulich gefärbter Flüssigkeiten, in welchen aber eine teilweise Metallausscheidung nicht zu vermeiden war. Gegen Platin- und Silberlösungen war es indifferent.

Im Anschluß hieran sei noch kurz über die Versuche mit Guajakol berichtet. Die alkoholischen Gold- und Platinchloridlösungen werden damit momentan tiefblau gefärbt, und unter sukzessivem Farbenwechsel stellt sich nach einiger Zeit eine grüne Farbe ein, welche längere Zeit bestehen bleibt. Bei richtig bemessener Menge des Reduktionsmittels sollte es hier gelingen, haltbare Organosole dieser Metalle darzustellen."

Vanino und seine Mitarbeiter (Stoeckl und Hartl) haben ausführliche und systematische Versuche über die Bildung von kolloiden Goldlösungen durch Reduktion angestellt. Bei ihren ersten Versuchen untersuchten sie: Phosphor, Formaldehyd, Resorzin, Pyrogallol, Benzoylsuperoxyd mit Natronlauge, Glyzerin mit Kalilauge, Alkohol mit Natronlauge, Azetylen, Wasserstoffsuperoxyd, Ferrosulfat. Mit diesen sämtlichen Reduktionsmitteln gelangten sie zu prächtig gefärbten roten, grünen, blauen oder violetten Goldsolen. In nachstehender Tabelle 2 sind einige ihrer Versuche verzeichnet.

Tabelle 2

Gewichtsmenge Gold in g in 200 g Wasser	Farbe	ob abgesetzt	Reduktionsmittel
0,012	rot	nein	Phosphor
0,012	violett	nein	5 Tropfen HCOH (40%) kein KOH
0,012	schwach violett; war bald nach der Herstellung himbeerrot	ja	5 Tropfen HCOH + 5 Tropfen KOH

Gewichtsmenge Gold in g in 200 g Wasser	Farbe	ob abgesetzt	Reduktionsmittel
0,008	rot	nein	Phosphor
0,008	dunkelblau	nein	5 Tropfen Formalin (40%) 5 Tropfen KOH
0,008	zuerst stahlblau dann schwach violett	ja	5 Tropfen Formalin kein KOH
0,008	gelbgrünlich, zuerst violett	ja; in Form eines schwarzen Schleiers	Resorzin, kein KOH
0,08	stahlblau	ja	5 Tropfen Formalin (40%) 5 Tropfen Sodalösung
0,004	rot	nein	Phosphor
0,004	dunkelviolett	ja	Phosphor, KOH
0,004	gelbgrün	ja; in Form eines schwarzen Schleiers	Resorzin, kein Kali
0,004	violett	ja	5 Tropfen Formalin Na_2CO_3; kein NaOH
0,004	blau	ja	4 Tropfen Formalin (40%)
0,002	gelbgrün	ja; Schleier wie vorher	Resorzin
0,002	dunkelviolett	wenig	16 Tropfen Formalin (40%) kein KOH
0,002	schwach violett	stark	16 Tropfen Formalin (40%) 1 ccm KOH (8%)
0,002	schwach violett	stark	Formalin; KOH
0,001	gelbgrün	ja; in Form eines schwarzen Schleiers	Resorzin
0,001	violett	wenig	Formalin; KOH
0,001	violett	wenig	Formalin ohne KOH
0,0004	gelbgrün	ja; in Form eines schwarzen Schleiers	Resorzin
0,0004	violett	wenig	Formalin ohne KOH
0,0004	violett; zuerst himbeerrot	ja	Formalin; KOH
0,0004	rötlich	nein	Phosphor
	rot	nein	Fomaldehyd ohne KOH
	violett	wenig	Phosphor
	gelbgrün	ja	Azetylen
	blau	ja	Wasserstoffsuperoxyd
	rot	—	Ferrosulfat
	blau	ja	
	rubinrot	nein	genau nach dem Rezept von Zsigmondy

Auch mit Methylalkohol und Aethylalkohol ohne Alkoholzusatz konnten sie kolloide Goldlösungen in verschiedenen Nuancen bereiten, sowie mit elementarem Wasserstoff.

Ueber ihre weiteren Untersuchungen mit Terpentinöl, Pinen, Rosmarinöl und verschiedenen Zuckerarten usw. (Milchzucker, Mathos, Zellulose, Stärke, lösliche Stärke, Inulin, Dextrin, Lävulose, Dulzit, Raffinose, Traubenzucker, Mannit) sowie über die Wechselwirkung zwischen Goldchlorid und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge werde ich an anderer Stelle eingehend berichten.

Küster reduzierte (1902—1903) Silber- und Goldsalze mit Formalin unter Zusatz von Wasserglas als Schutzkolloid und erhielt so recht stabile Lösungen von schöner und überraschender Farbe, z. B. karminrote Silbersole und grünschwarze Goldsole. Castoro benutzte Acrolein und Allylalkohol (1904), und Donau konnte (1906—1907) die Hydrosole des Goldes und des Platins durch Reduktion mit Kohlenoxyd oder Gemischen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bereiten.

Unter den neueren Arbeiten Zsigmondy's sind besonders zwei Reduktionsmethoden bemerkenswert. Die eine ist als eine modifizierte Form des alten Faraday'schen Verfahrens zu betrachten. Sie besteht in der Reduktion von Goldchlorid mit ätherischer Phosphorlösung unter Zusatz von Kaliumkarbonat und ermöglicht unter allen bisherigen Methoden die homogensten und feinkörnigsten Lösungen herzustellen. So hat Zsigmondy z. B. für ein in dieser Weise bereitetes Goldsol eine mittlere Teilchengröße von 1,2—1,5 $\mu\mu$ berechnet.

Die zweite Methode besteht in einer Kombination von Reduktion und Keimwirkung. Reduktionsgemische mit kleiner Reaktionsgeschwindigkeit, welche Edelmetalle enthalten, werden nämlich durch Impfen mit fertiger kolloider Goldlösung ausgelöst in der Weise, daß sämtliches in der kristalloiden Lösung befindliches Metall sich auf die zugefügten Kolloidpartikelchen niederschlägt. Durch Hinzugeben einer größeren oder kleineren Anzahl von „Keimen" kann die Teilchengröße der resultierenden kolloiden Lösung innerhalb weiter Grenzen variiert werden.

Eine sehr interessante und, vom theoretischen Standpunkte aus gesehen, überaus wichtige Reduktionsmethode zur Darstellung von kolloidem Silber hat kürzlich Kohlschütter publiziert. Er reduzierte Silberoxyd unter Wasser mit gasförmigem Wasserstoff und gelangte so zu einer Lösung, die außer dem kolloiden Silber nur Silberhydroxyd als Verunreinigung enthält. Letzteres entfernte er dadurch, daß er

das Silbersol in einer platinierten Platinschale mit Wasserstoffgas behandelte. Das kristalloid gelöste Silber schlug sich dabei in Form von feinen glänzenden Kristallen auf der Schale nieder, während gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit auf etwa den zehnten Teil ihres ursprünglichen Wertes zurückging. Speziell für die Erkenntnis des Bildungsmechanismus bei der Reduktion liefert seine Untersuchung viele wertvolle Beobachtungen. So findet er z. B., daß die Reaktion „nach Art gewisser Gasreaktionen vorwiegend oder ausschließlich an der Gefäßwand vor sich geht. Hierbei beeinflußt das Material desselben nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Farbe der gebildeten Sole". Auch mit Kohlenoxyd werden Silbersole in ähnlicher Weise erhalten, sie sind aber bei weitem weniger stabil.

Die elektrolytische Reduktionsmethode endlich, über die ein paar Notizen aus älteren Zeiten schon angeführt worden sind, hat in neuerer Zeit durch eine Arbeit von Billitzer (1902) praktische Bedeutung erhalten. Er beobachtete, „daß sehr verdünnte, möglichst säurefreie Merkuronitratlösungen bei ihrer Elektrolyse durch Starkstrom (220 Volt) mit Platinelektroden an der Kathode neben der Abscheidung metallischen Quecksilbers zum Auftreten einer gelben bis dunkelbraunen Lösung Anlaß gaben". Diese Lösung zeigte bei näherer Untersuchung alle für eine kolloide Lösung charakteristischen Eigenschaften. Billitzer studierte die günstigsten Versuchsbedingungen und fand, daß in analoger Weise, wenn auch mit größerer Schwierigkeit, kolloide Lösungen von Silber, Gold und Blei hergestellt werden können. Daß es sich hier wirklich um eine Reduktion und nicht um eine Zerstäubung handelt, wird durch den Umstand sehr wahrscheinlich gemacht, „daß sich das Kolloid ceteris paribus um so leichter und besser bildete, je größer die verwendeten Platinkathoden waren, ja, daß bei drahtförmigen Kathoden oder solchen aus kleinen Blechen die Erscheinung oft ganz ausblieb, wo sie bei gleicher Stromstärke und Konzentration der Lösung an großen Elektroden glatt eintrat". Denn je größer der Abstand zwischen den einzelnen Ionen ist, die an der Kathode entladen werden, um so größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, daß sie sich nur zu Kolloidteilchen und nicht zu größeren Metallaggregaten vereinigen werden. Etwas später (1904) hat Gutbier im Verein mit Resenscheck die Reduktion von Tellursäure bei Zusatz von Zyankali oder Ammoniumoxalat auf elektrolytischem Wege durchgeführt. Er gewann so braunviolette resp. stahlblaue Tellurhydrosole.

Die immer größer werdende Bedeutung der Kolloide für Industrie und Technik hat sich in einer rasch steigenden Vermehrung der diesbezüglichen Patentanmeldungen kundgegeben. Das erste Patent, das sich auf eine Reduktionsmethode zur Herstellung kolloider Lösungen bezog, stammt aus dem Jahre 1898. Es wurde der chemischen Fabrik von Heyden (Radebeul b. Dresden) für das Lottermoser'sche Verfahren zur Herstellung von kolloidem Quecksilber erteilt. Dann folgen von 1905 ab eine Reihe von Patenten, die sich auf die Paal'sche Lysalbin- und Protalbinsäuremethode beziehen (S, Se, Au, Ag) und von Kalle & Co. angemeldet wurden. Dasselbe Prinzip, die Reduktion unter Zusatz von Eiweißstoffen oder Abkömmlingen derselben, bildet auch die Grundlage der meisten übrigen diesbezüglichen Patente, z. B. der Patente für die Herstellung von kolloidem Quecksilber nach Hoffmann.

Spezieller Teil

Erste Klasse

Methoden, die sich auf die direkte oder indirekte Uebertragung der elektrischen Ladungen der zu kondensierenden Ionen auf Wasserstoff gründen.

Reduktion mit elementarem, gasförmigem Wasserstoff

1. Reduktion von Goldchlorid auf nassem Wege (1794, 1811, 1905)

Diese Methode hat bisher nur wenig Bedeutung erlangt. Vanino (136)[4]) schreibt: „Wasserstoff wird bekanntlich bei niedriger Temperatur sehr wenig von Wasser aufgenommen, etwas mehr nimmt Alkohol auf. Leitet man nun Wasserstoff in 150 ccm stark gekühltes Wasser, welches 1,5 ccm einer Goldchloridlösung von 0,436 Proz. Goldgehalt enthält, so tritt nach langem Stehen in der festverkorkten Flasche Rosafärbung ein. Bei der Lösung von Wasserstoff in absolutem Alkohol blieb bei verschiedenen Versuchen eine Färbung aus."

2. Kohlschütter's Silberreduktionsmethode (161) (1908)

Silberoxyd (bez. Hydroxyd) wird nach den Gleichungen

$$Ag_2O + H_2O = 2\,AgOH$$
$$(2\,Ag^{\cdot} + 2\,OH') + H_2 = 2\,Ag + (2\,H^{\cdot} + 2\,OH')$$
$$2\,H^{\cdot} + 2\,OH = 2\,H_2O$$

zu kolloidem Silber reduziert. Die Reduktion von Silberoxyd mit Wasserstoff liefert nach der Reaktionsgleichung nur das Metall und kein Nebenprodukt außer Wasser, gehört also zu den Reaktionen, die von vornherein elektrolytfreies Sol geben.

„Zur Darstellung des Sols leitet man bei 50 bis 60° Wasserstoff in eine gesättigte Lösung von Silberoxyd, die noch mit festem Oxyd zur Aufrechterhaltung der Sättigungskonzentration in Berührung ist;

[4]) Nummer im Literaturverzeichnis.

indem man in einen schräg gestellten Rundkolben ein fast bis zum Boden reichendes Einleitungsrohr einhängt. Man erhält so in 8 bis 10 Stunden 1/2 bis 1 Liter intensiv gefärbter Sole. Geht man unter die angegebene Temperatur, so dauert es lange, bis man Sole von einiger Konzentration erhält; die bei höherer Temperatur — schon 70 bis 80° — gebildeten Sole sind sehr unbeständig, wenn sie überhaupt zustande kommen."

Dies ist die Vorschrift Kohlschütter's über die Herstellung der Lösungen. Er hat aber noch hinsichtlich des Solbildungsmechanismus ausführliche Untersuchungen ausgeführt, die meines Erachtens nach, für die Theorie der Reduktionsmethoden von großer Bedeutung sind. Um einen Einblick in diese Untersuchungen zu geben, erlaube ich mir aus seiner diesbezüglichen Abhandlung folgendes zu zitieren. „Es wurde erwartet, daß die Reduktion sich als homogene Reaktion zwischen gelöstem Oxyd bezw. Hydroxyd und Wasserstoff abspielt, wobei die Gegenwart des festen Oxyds und das Einleiten von Wasserstoff nur dient, die Konzentration konstant zu halten. In der Tat geht sie auch wesentlich mit der Lösung vor sich. Der Bodenkörper wird, selbst wenn das eintretende Gas ihn trifft, kaum angegriffen, sondern löst sich nach der Herstellung des Sols noch fast vollkommen in Ammoniak; die Reaktion ist jedoch nicht als homogen anzusehen, da sie vorwiegend, wenn nicht ganz ausschließlich in der Grenzfläche zwischen Gefäßwand und Flüssigkeit stattfindet.

Bei einer Reaktion im homogenen System sollte die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig sein vom Gesamtvolumen der Lösung. Das ist hier insofern keineswegs der Fall, als sie in hohem Maße abhängt von der Gefäßform, d. h. dem Verhältnis der Grenzflächen zum Volumen der Flüssigkeit, so daß es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man die Reduktion in Rundkolben oder in Zylindern, Röhren usw. vornimmt. Man erkennt das ohne weiteres an den meist tiefschwarzen Metallbeschlägen, die sich mehr oder minder dicht, mitunter in zusammenhängend ablösbaren Schichten, auf den Wandungen absetzen. Sie treten besonders ausgeprägt auf an den Stellen größter Oberflächenspannung, in Verengungen, an Krümmungen von Einleitungsröhren usw. Bei dieser Gelegenheit sei daran erinnert, daß auch die „trockene" Reduktion von Silberoxyd immer an einer Stelle der Glaswand ihren Anfang nimmt.

Das reduzierte Silber wird also teilweise als „Spiegel", teilweise als „Sol" ausgeschieden. Mit dem Verhältnis $\frac{\text{Fläche der Wandung}}{\text{Volumen}}$

steigt die Gesamtmenge des reduzierten Silbers: es vermindert sich aber auch das Verhältnis $\frac{\text{Sol}}{\text{Spiegel}}$, so daß z. B. in Spiralwaschflaschen, Kugelröhren, Absorptionsschlangen usw. unter sonst gleichen Bedingungen mehr Silberoxyd reduziert wird, als in Rundkolben gleichen Inhalts; die Konzentration der erhaltenen Sols ist indessen in letzterem Fall größer. Die „Spiegelbildung" ist aber immer eine Begleiterscheinung der Solbildung, und das Sol entsteht wohl dadurch, daß Silber im Entstehungszustande von den Wänden abgespült wird. Infolgedessen befördert Schütteln des Gefäßes die Solbildung; es ist jedoch aus apparativen Gründen bequemer, in der oben angegebenen Weise Wasserstoff einzuleiten, wobei dadurch, daß man die Gasblasen an der Wand des schräg gestellten Kolbens hinauflaufen läßt, die Flüssigkeit gerade an der Grenzfläche hinreichend bewegt wird. Man vermeidet so auch, daß die Wandungen allzu stark angegriffen werden."

Kohlschütter hat an Lösungen von Oxyd ohne Bodenkörper zahlreiche Messungen der Reduktionsgeschwindigkeit ausgeführt, wobei die Flüssigkeit entweder mit Wasserstoff geschüttelt oder nur durch Einleiten mit dem Gas gesättigt gehalten wurde. „Der Fortschritt der Reaktion wurde an der Aenderung des Leitvermögens verfolgt. Es sollen hier jedoch weder die benutzten Apparate, die teilweise kompliziertere sein mußten, beschrieben, noch die Messungsreihen wiedergegeben werden. Die aufgenommenen Kurven zeigten bei den einzelnen Versuchen einen durchaus regelmäßigen Verlauf, woraus auf die Zuverlässigkeit der Apparatur und des Verfahrens geschlossen werden konnte. Von einem Versuche zum anderen hatten sie jedoch häufig ohne ersichtlichen Grund ein ganz verändertes Aussehen, und es machten sich alle die unberechenbaren Beschleunigungen und Verzögerungen geltend, die so oft bei heterogenen Reaktionen beobachtet wurden, und die ich auch bei vielen Messungen über die Reduktionsgeschwindigkeit von trockenem Silberoxyd durch Wasserstoff festgestellt habe.

Mit den dort besprochenen Eigentümlichkeiten erinnert auch die in Lösung erfolgende Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff lebhaft an gewisse Gasreaktionen. Als besonders typisch sei nur eine angeführt, mit der der Vergleich am nächsten liegt: die allmähliche Vereinigung von Knallgas, die, wie Bodenstein[5]) gezeigt hat, in glasiertem Porzellan ausschließlich an der Gefäßwand stattfindet. Hierin

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 668 (1899)

also lassen sich die Beobachtungen sonst bekannten Vorgängen anschließen.

Auf den ersten Blick etwas rätselhafter ist ein weiterhin zu beobachtender Einfluß des Gefäßmaterials. Soweit es sich nur um den zeitlichen Verlauf handelt, ist auch dieser nicht weiter bemerkenswert, besonders wenn man die eben angeführte Analogie mit Gasreaktionen im Auge behält. Verschiedene Beschleunigung durch verschiedene Stoffe ist ja bei Gasen mehrfach genau untersucht; sie ist auch in vorliegendem Falle zweifellos vorhanden und direkt augenfällig.

Der erwähnte Einfluß betrifft aber auch die Zusammensetzung und Eigenschaften der gebildeten Sole.

Die Einwirkung von Wasserstoff auf Silberoxydlösung führt unter sonst gleichen Umständen zu verschiedenen Reaktionsprodukten in Gefäßen aus:

gewöhnlichem Thüringer Glas,
Jenenser Geräteglas,
Quarz,
Platin.

Man kann, wie von vornherein betont sei, die Erscheinung nicht einer Auflösung des Gefäßmaterials zuschreiben. Daß diese vielmehr wenig maßgebend ist, geht aus unten mitgeteilten Versuchen hervor; es folgt zum Teil schon daraus, daß man in gewöhnlichem Glas und in Quarz fast die gleichen Sole erhält, ganz andere in Jenaglas. Die in ersterem hergestellten sind gelbbraun, die in letzterem entstandenen sehen rot, mitunter in dicker Schicht rotbraun, violett bis blau aus. Die Angaben gelten für die Durchsicht, in der alle vollkommen klar sind. Im auffallenden Licht zeigen die ersteren graue bis grauschwarze, die letzteren dunkelgraue bis olivgrüne Trübungen.

In Platin findet beim Einleiten von Wasserstoff in Silberoxydlösung, wie nicht anders zu erwarten, überhaupt keine Solbildung statt, sondern das Silber scheidet sich kristallinisch festhaftend (wie im Silber-Voltameter) auf den Wänden aus. Diese Reaktion hat gestattet, näher in die Beschaffenheit der entstandenen Sole einzudringen und die Verschiedenheit im äußeren Aussehen mit einer inneren Verschiedenheit in Parallele zu bringen."

Um die Erscheinung näher zu studieren hat Kohlschütter seine Lösungen einer genauen quantitativen Analyse unterzogen. „Die Sole wurden so bereitet, daß man im Thermostaten bei genau 60° in der oben schon beschriebenen Weise 8 bis 10 Stunden Wasserstoff in gesättigte Silberoxydlösung einleitete, dann, um Uebersättigungen

auszuschließen, 12 bis 24 Stunden mit dem Bodenkörper unter wiederholtem Umschwenken erkalten ließ, und schließlich die Lösung durch ein Filterchen abgoß. Die so gewonnene Flüssigkeit enthält Silber in zweierlei Form: Als gelöstes Hydroxyd und als „Solsilber". Da die Konzentration an beiden immer sehr gering ist, wurde von vornherein sorgfältig auf Reinheit aller Materialien gehalten.

Das Oxyd war in 0,1 n Silbernitratlösung durch 0,1 n NaOH bei 70° gefällt und durch Dekantieren ausgewaschen worden: es wurde nicht zur Trockne gebracht, sondern unter Wasser aufbewahrt, das auch noch häufig erneuert wurde. Der Wasserstoff war in gewohnter Weise gereinigt; zu aller Sicherheit legte ich noch eine Spiralwaschflasche mit Silberoxyd und Wasser vor. Als Lösungsmittel wurde nur Leitfähigkeitswasser verwendet. Die Gefäße waren mit Chromschwefelsäure gereinigt und ausgedampft.

Bei den Konzentrationsbestimmungen wurde größtmögliche Genauigkeit angestrebt und wohl auch erreicht, da sich die Bestimmung von Silber durch Titration mit 0,01 n Rhodanlösung noch sehr scharf ausführen läßt.

Zur Untersuchung der Lösung wurde folgender Weg eingeschlagen:

a) In einer Portion wurde die Summe von Silberhydroxyd und kolloidem Silber titrimetrisch als „Gesamtsilber" — $Ag_{ges.}$ — bestimmt.

b) Aus weiteren 25 ccm wurde in einem schmalen Meßzylinder durch 5 ccm normaler Salpeterlösung das „Solsilber" niedergeschlagen. Während 24 bis 36 Stunden setzte es sich gut ab, so daß aus dem Zylinder durch vorsichtiges Eintauchen einer feinen, in einer Klammer festgestellten Pipette 25 ccm, ohne daß der Niederschlag aufgewühlt wurde, abgezogen werden konnte. Zur Vorsicht ließ man diese durch ein Filterchen auslaufen, titrierte das gelöste Hydroxyd und rechnete auf das ursprüngliche Volumen um, so daß sich das gefällte Solsilber durch Subtraktion des Hydroxyds vom Gesamtsilber ergab: $Ag_{gefällt} = Ag_{ges.} - AgOH$.

c) Gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Ich benutzte dazu ein Widerstandsgefäß der Cantor'schen Form[6]) mit sehr nahegestellten, koaxialen Zylinderelektroden, das selbst sehr schlechtleitende Flüssigkeiten scharf zu messen gestattet.

---

[6]) Zeitschr. f. Elektr. 9, 922 (1903)

Die Reinigung des zur Herstellung des Sols verwendeten Wassers wurde nicht bis zu dem höchsten möglichen Grade getrieben, da es sich beim Arbeiten doch nicht in diesem erhalten läßt. Seine Leitfähigkeit schwankte zwischen $k_{25} \cdot 10^6 = 1{,}6$ und 2,5. In einem Kolben aus gewöhnlichem Glas gerade so behandelt wie die Oxydlösung bei der Darstellung des Sols, zeigte es bei einem Versuch eine Zunahme von 2,04 auf 5,65 für $k_{25} \cdot 10^6$; bei demselbem Versuch in einem Jenenser Kolben war die Leitfähigkeit ein wenig verringert, von $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ auf $1{,}6 \cdot 10^{-6}$. Um Vergleichungen vornehmen zu können, werden verschiedene Silberoxydlösungen unter denselben Bedingungen wie die Sole hergestellt — abgesehen natürlich von der Wasserstoffbehandlung — und ihr Gehalt und ihre Leitfähigkeit bestimmt. Es ergab sich, daß der Wert der Leitfähigkeit bei den Solen immer genau oder recht nahe dem entsprach, der für die nach b gefundene AgOH-Konzentration aus den Messungen an kolloidfreien Oxydlösungen zu entnehmen war."

Die Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung dieser Leitfähigkeitsbestimmungen. Er schreibt darüber: „Bei den Zahlen $k_{25} \cdot 10^6$ in der Tabelle ist die Wasserleitfähigkeit nicht abgezogen, da deren Wert nach den verschiedenen Manipulationen nicht so sicher in Anrechnung gebracht werden kann und es sich hauptsächlich um eine empirische Gegenüberstellung handelt. Die Werte fallen, als Funktion der Konzentration von AgOH aufgetragen, bei ungefähr $6\,n \cdot 10^{-4}$ nahe auf eine Gerade; erst bei höheren Konzentrationen treten Schwankungen nach beiden Seiten auf. Die Konzentrationen sind zum Teil, besonders in den Solen, höher, als nach vorhandenen Löslichkeitsbestimmungen von Silberoxyd erwartet wurde. Auf direktem Wege fanden Noyes und Kohr[7]) als Konzentration der bei 25° gesättigten Lösung $4{,}32\,n \cdot 10^{-4}$ AgOH, M. E. Levi[8]) $5{,}6\,n \cdot 10^{-4}$, während Böttger[9]) aus der Leitfähigkeit die Ionenlöslichkeit zu $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ bestimmte. Die beobachtete größere Löslichkeit dürfte eher mit einer Verschiedenheit in der Beschaffenheit der Präparate, als mit Uebersättigung zu erklären sein. Beiläufig sei erwähnt, daß ich den von Böttger an Silberoxydlösungen beobachteten Rückgang der Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Einbringen der vorgewärmten Lösung ins Meßgefäß stets bei reinen Oxydlösungen bemerkte, daß bei Solen aber umgekehrt eine geringe Zunahme beim Stehen eintrat."

[7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 340 (1903)
[8]) Chem. Centralbl. 1901: I. 761
[9]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 521 (1903)

Tabelle 3
Leitfähigkeit von AgOH- und AgOH/Ag-Lösungen. T = 25°

n · 10⁴		k · 10⁶	n · 10⁴		k · 10⁶
AgOH	AgOH im Sol		AgOH	AgOH im Sol	
2,0		25,8		4,9	64,7
2,2		27,9		5,3	65,6
2,4		29,3		6,1	73,3
	2,65	33,9	6,4		73,0
3,0		34,0		6,4	81,2
	3,1	36,3		7,2	81,1
3,2		39,25		7,5	80,0
	3,2	41,6		8,4	100,3
4,0		49,6		9,2	107,0
	4,0	52,0		10,8	129,0
4,6		57,8			
	4,8	57,7			
	4,8	61,1			

Kohlschütter beschreibt dann eine sehr interessante Reinigung der Sole:

„Während die beschriebenen Konzentrationsbestimmungen an dem Sol vorgenommen wurden, brachte ich 60—80 ccm desselben in eine geschwärzte Platinschale und leitete, unter Luftabschluß durch eine Glocke, sauerstofffreien Wasserstoff mit einer Platinspitze in die Flüssigkeit. Die Absicht war, auf diese Weise eine vollständige Befreiung von Silberhydroxyd zu erzielen, das nach der Reaktionsgleichung als einziger Elektrolyt in den Sol übergehen konnte. In feinen glänzenden Kristallen setzte sich das Silber fest auf der Schale ab. Nach 12 Stunden trat meist keine weitere Silberabscheidung ein, was durch Fortsetzung der Behandlung in einer zweiten Schale beobachtet und auch durch die nach verschiedenen Zeiten wiederholte Bestimmung des Silbers in der Flüssigkeit festgestellt werden konnte. Häufig, besonders wenn die Schale vorher in feuchtem Zustand mit Wasserstoff behandelt war, benötigte die „Reinigung“ nur die halbe Zeit.

Die Leitfähigkeit ging hierbei zurück auf etwa den zehnten Teil ihres ursprünglichen Wertes und blieb, wenn sie ungefähr das Dreifache der Leitfähigkeit des angewendeten Wassers hatte, konstant. Diese „Restleitfähigkeit“ betrug in den weitaus meisten Fällen $7-8 \cdot 10^{-6}$, in einigen wenigen Fällen wurde $k_{25} = 4-5 \cdot 10^{-6}$ erreicht oder konnte $10 \cdot 10^{-6}$ nicht unterschritten werden. Das Resultat war das

gleiche, ob die Sole in gewöhnlichem oder Jenenser Glas oder Quarz hergestellt waren. Bei einer Silberoxydlösung

$$(n \cdot 10^4 = 3{,}0;\ k_{25} \cdot 10^6 = 34{,}0)$$

sank die Leitfähigkeit durch gleiche Behandlung auf $k \cdot 10^6 = 4{,}2$; ein Silbergehalt in der Flüssigkeit war nicht mehr nachzuweisen.

Die der Platin-Wasserstoffbehandlung unterworfenen Lösungen stellen also sehr weitgehend von Elektrolyten befreite Sole dar. Das Verfahren, das wohl auch in anderen Fällen noch anwendbar ist, erwies sich hier um so wertvoller, als der Versuch einer Reinigung im Dialysierschlauch mehrmals zur sofortigen Koagulation geführt hatte.

Die Konzentration — Ag — des gereinigten Silbersols wurde wieder titrimetrisch bestimmt; sie war immer geringer als die bei der Fällung mit Normal-Kaliumnitrat gefundene Solkonzentration. Die Differenz

$$\Delta = (Ag_{gesamt} - Ag)$$

konnte nicht zurückgeführt werden auf eine teilweise Koagulation des Sols während der Reinigung, da weder mitgefallenes Solsilber beobachtet wurde, noch ein rascher Verfall des Sols nach der Reinigung eintrat, wie er sonst stets bei einmal begonnener Koagulation stattfindet.

Die Ergebnisse der verschiedenen Konzegtrationsbestimmungen sind in der Tabelle 4 (siehe Seite 46) zusammengestellt. Ihre Bedeutung wird weiter unten diskutiert werden, nachdem zuvor noch einige Eigenschaften der untersuchten Sole besprochen worden sind.

Die mit Platin-Wasserstoff behandelten Sole sind weitgehend, aber nicht vollständig von allen Elektrolyten befreit, wie aus der „Restleitfähigkeit" hervorgeht. Für diese können einerseits die geringen — analytisch nicht mehr nachweisbaren — Mengen von Silberhydroxyd, die durch die elektromotorische Wirksamkeit des in Platin gelösten Wasserstoffes nicht mehr zersetzbar sind, verantwortlich gemacht werden, anderseits die unvermeidliche Glassubstanz. Auf sie wurde, da für die Farbe des Sols das Gefäßmaterial sich als maßgebend erwies, besondere Rücksicht genommen.

Ueber die Angreifbarkeit von Glas sind wir durch Arbeiten von Mylius und Foerster [10]), Foerster [11]), Kohlrausch [12]) orientiert. Die Verunreinigung der Sole durch Glassubstanz wurde danach größer erwartet, als sie, wenigstens hinsichtlich leitender Bestandteile tatsächlich beobachtet wurde. Man hat dafür ein Maß in der Leitfähigkeit des in den Kolben erhitzten Wassers und der Restleitfähigkeit der Sole

[10]) Mylius und Foerster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 1092 (1889)

[11]) Foerster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 2494 (1892)

[12]) Kohlrausch, Ann. d. Phys. u. Chem. (3) 44, 577 (1891)

Tabelle 4

Nr.	Gefäß	Farbe der Flüssigkeit		n . 10⁴					Ag / Δ
		in der Durchsicht	im auffallenden Licht	Ag ges.	AgOH	Ag gefällt	Ag	Δ	
1	Gew.Thür.Glas	gelbbraun	grau, getrübt	9,5	7,25	2,25	1,0	1,25	0,8
2	„	„	„	8,8	6,4	2,4	1,0	1,4	0,7
3	„	„	„	13,5	7,5	6,0	4,0	2,0	2,0
4	„	„	„	14,2	10,8	3,4	1,6	1,8	0,9
5	„ [13]	„	„	6,4	4,8	1,6	0,8	0,8	1,0
6a	„	„	„	5,2	3,4	1,8	1,0	0,8	1,2
6b	„ [14]	braunrot	graugrün	5,2	1,4	3,8	2,6	1,2	2,1
7	„ [15]	rosenrot	gelbgrau	7,8	4,8	3,0	2,8	0,2	14,0
8	Quarz [16]	gelbbraun	grau, getrübt	8,0	4,8	3,2	2,0	1,2	1,7
9	„	„	„	5,7	4,0	1,7	0,9	0,8	1,1
10	„	„	„	4,0	2,4	1,6	0,8	0,8	1,0
11	„	„	„	9,4	5,7	3,7	2,3	1,4	1,6
12	Jenenser Gerätegl.	rotviolett	grauschwarz	4,9	2,8	2,1	2,0	0,1	20,0
13	„ [17]	violett	„	8,2	7,2	1,0	0,8	0,2	4,0
14	„	blau	„	4,4	3,1	1,3	1,2	0,1	12,0
15	„ [18]	braunrot	„	10,8	9,2	1,6	1,2	0,4	3,0
16	„ [19]	rotviolett	„	7,6	6,2	1,4	1,2	0,2	6,0
17	„	dunkelblau	„	9,3	6,8	2,5	2,2	0,3	7,0
18	„	weinrot	„	5,2	2,5	2,7	2,4	0,3	8,0
19	„ [20]	braunrot	„	2,8	0,5	2,3	2,0	0,3	7,0
20	„ [21]	stahlblau	„	6,8	2,65	4,15	3,9	0,25	18,0
21	„ [22]	violett	grüngrau	6,0	2,9	3,1	2,65	0,45	6,0

[13] Um die Unabhängigkeit der Farbe des Sols von zufälliger Beschaffenheit des festen Oxyds zu erweisen, wurde der Bodenkörper von der Herstellung des Sols Nr. 3 benutzt.

[14] Die Lösung war hergestellt durch Einloten von CO.

[15] Das Sol war auffallend rasch unter starker Spiegelbildung entstanden. Nach längerem Stehen bekam es, abweichend von allen andern, ein gelbgraues Sediment und zerfiel dann rasch.

[16] Hergestellt mit dem Bodenkörper von Nr. 16

[17] Siehe Anm. 1 zu Nr. 5

[18] Das verwendete Wasser war mit dem Oxyd in einem Kolben aus weichem Glas zwei Tage auf 60° erhitzt.

[19] Siehe Anm. 4

[20] Hergestellt in 0,001 n NaOH.

[21] Hergestellt in „Glaslösung".

[22] Bereitet bei 70°; sedimentierte verhältnismäßig stark im Anfang, blieb aber dann beständig.

und Silberoxydlösungen. Bemerkenswert ist, was schon hervorgehoben wurde, daß sich in der Restleitfähigkeit kein wesentlicher Unterschied bei den verschiedenen Gefäßen zeigte. Dasselbe gilt auch für die in das Sol übergegangene Menge der nicht oder nur sehr wenig leitenden Kieselsäure.

Nach Kohlrausch[23]) kann man auf die Menge neben Alkali vorhandener Kieselsäure einen Schluß ziehen aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Während sich die Leitfähigkeit von Alkalien in Lösung um etwas weniger als 2 Proz. auf 1° vermehrt, nimmt diejenige der Alkalisilikate je nach der Menge Kieselsäure um 2,2—3 Proz. zu.

Da es mir auch aus andern Gründen von Interesse schien, habe ich die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einer größeren Anzahl von Solen und Oxydlösungen bestimmt.

Die Koeffizienten waren ziemlich verschieden. Normale Weite (0,02—0,025) zeigten die Oxydlösungen und einige Sole. Bei anderen deuteten die Werte (0,026—0,029) nach der erwähnten Regel von Kohlrausch auf reichlichen Kieselsäuregehalt hin; das war namentlich der Fall bei den „gereinigten" Solen, in denen sich der Einfluß von Kieselsäure auf die ohnehin geringe Leitfähigkeit stärker geltend machen kann als in den oxydreichen Solen. Hier war im Gegenteil der Koeffizient bisweilen abnorm niedrig, wie er sonst nur bei Säuren und sauren Salzen auftritt (0,009 bis 0,012); durch Reinigung stieg er dann beträchtlich an. Die Verhältnisse sind noch wenig übersichtlich, weswegen ich von der Wiedergabe der einzelnen Zahlen absehe; sie sollen aber noch näher untersucht werden, da hier möglicherweise eine Wirkung kolloider Stoffe zutage tritt. Ein Unterschied nach der Herstellungsart ergab sich jedenfalls nicht.

Um einen genauen Anhalt über die in den Solen anzunehmenden Mengen Kieselsäure zu haben, habe ich einige direkte Bestimmungen angeführt.

250 ccm Sol wurde mit verdünnter Salpetersäure in einer Platinschale mehrmals zur Trockne gedampft; das ausgeschiedene SiO_2 wurde mit Salpetersäure aufs Filter gebracht und nach Verbrennung des Filters gewogen.

Nach Mylius und Meusser[24]) wird auch von Quarzgefäßen zwar nicht durch Wasser und Säuren, wohl aber durch alkalische

---

[23]) Kohlrausch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26, 2998 (1893)

[24]) Mylius und Meusser, Zeitschr. f. anorg. Chemie 44, 221 (1903)

Flüssigkeiten Kieselsäure in Lösung gebracht. Um deren Menge im vorliegenden Falle zu kennen, wurde der Kolben (125 ccm) vor und nach der Herstellung des Sols gewogen.

Tabelle 5
Kieselsäuregehalt einiger Sole

	SiO_2 im Liter	$n \cdot 10^4$
1. Sol Nr. 6[25]	0,0056 g =	0,93
2. Sol Nr. 12	0,0056 g =	0,93
3. Sol Nr. 20 (Glaslösung) . . .	0,0120 g =	2,0
4. Sol Nr. 11 (Quarzkolben)	0,0064 g =	1,07

Die gefundene Menge Kieselsäure ist, auf 1 Liter umgerechnet, bei den vergleichbaren Solen unter Nr. 1, 2, 4 so gut wie gleich. Nach Molen gerechnet ist sie verglichen mit der Menge vorhandenen kolloiden Silbers nicht unbeträchtlich. Es ist nicht unmöglich, daß dieser unvermeidliche Kieselsäuregehalt von Bedeutung für die auffallende Beständigkeit der Sole ist und auch gewisse Unregelmäßigkeiten bei der Elektrolytfällung veranlaßt.

Zusammengefaßt spricht unter den erörterten Tatsachen nichts dafür, daß gelöste Glassubstanz die Ursache der verschiedenen Farbe in verschiedenen Gefäßen hergestellter Sole ist. Durch „Auslaugen" gestoßenen gewöhnlichen Glases wurde eine „Glaslösung" hergestellt ($k_{25} = 80 \cdot 10^{-6}$) und statt reinen Wassers zur Herstellung eines Sols im Jenenser Kolben verwendet: Das Sol (Nr. 20) hatte die für Jenenser Kolben charakteristische Farbe (stahlblau) und die zugehörige weitere Eigentümlichkeit, von der unten die Rede sein wird[26].

In sehr schlechtem Glase tritt bisweilen beim Stehen eine Veränderung der Farbe ein. Ein schön rotes Sol, das nach der Platin-Wasserstoffreinigung in zwei gewöhnlichen Stöpselflaschen aufbewahrt wurde, hatte in 14 Tagen allmählich einen bräunlichen Ton angenommen, wie ich vermutete, durch Aufnahme geringer Mengen Alkali aus dem Glas, doch war die Leitfähigkeit nur von $k_{25} \cdot 10^6 = 9{,}7$ auf 11,5 im einen, 10,9 im anderen gestiegen. Durch absichtlichen Zusatz von verdünntem Alkali oder Alkalisilikat und „Glaslösung" könnte

[25]) Die Nummer beziehen sich auf die Tabelle 4

[26]) Umgekehrt gibt auch Silberoxydlösung, die in einem Jenenser Kolben längere Zeit mit dem Bodenkörper erhitzt wurde, nachher in Quarz das braungelbe Sol, so daß die roten bis blauen Farben nicht von einem Bestandteil des Geräteglases verursacht sein können.

ich die Farbenänderung nicht hervorrufen. Dagegen wird bei Vornahme der Reduktion in 0,001 n NaOH-Lösung im Jenenser Kolben dunkelbraunrotes Sol erhalten (von übrigens ganz anderem Aussehen, als das aus gewöhnlichem Glas). Nr. 18 in Tabelle 4 enthält die Analyse eines solchen; es wird unten gezeigt werden, daß es den sonst in Jenenser Kolben hergestellten Solen nach seinen Eigenschaften zuzurechnen ist. Dasselbe gilt für das Sol Nr. 15, vor dessen Herstellung im Jenenser Kolben die Oxydlösung samt Bodenkörper zwei Tage auf 60° in weichem Glas erhitzt war.

Die Beständigkeit der Sole versuchte ich nach drei Kriterien zu beurteilen und zu vergleichen: nach der spontanen Aenderung mit der Zeit, nach der Fällbarkeit durch Elektrolyte und nach der Fällbarkeit durch Metalle von größerer Ionisierungstendenz als Silber.

a) Die sämtlichen untersuchten Sole waren nach dem ersten dieser drei Kriterien als sehr beständig zu bezeichnen. Man kann sie in gutem Glas monatelang aufbewahren, ohne daß sie ihr Aussehen ändern; nur am Boden findet sich andauernd eine geringe Menge grauschwarzen, feinst pulverigen Sediments.

Ein Sol (etwa ³/₄ Liter) hatte, während zweier Monate im Meßkolben stehend, ein wenig abgesetzt. Seine Konzentration war

	Vorher	Nachher	Diff.
$Ag_{ges.}$	$9,5\ n \cdot 10^{-4}$	$8,8\ n \cdot 10^{-4}$	0,7
$AgOH$	7,2	6,4	0,8
$Ag_{gefällt}$	2,3	2,4	

Die Abnahme der Gesamtkonzentration ist offenbar zunächst durch ausfallendes kolloides Silber verursacht. Der Verlust an diesem aber wurde kompensiert durch Neubildung kolloiden Silbers, teils durch spontane Zersetzung von AgOH, die auch sonst (bei reinen Oxydlösungen) beobachtet wurde:

Ein anderes Sol zeigte nach vier Wochen überhaupt keine konstatierbare Aenderung.

	Vorher	Nachher
$Ag_{ges.}$	$5,2\ n \cdot 10^{-4}$	$5,2\ n \cdot 10^{-4}$
$k_{25} \cdot 10^{6}$	42,2	43,5

Im allgemeinen sind die gereinigten Sole weniger beständig, als die ungereinigten, so daß AgOH wohl in der bekannten Weise wie Alkalizusatz stabilisierend wirkt, doch gilt das nicht durchaus streng. Von etwa 20 Proben gereinigter und ungereinigter Sole, die in gut gereinigten Reagenzgläsern aus widerstandsfähigem Glas ein-

geschmolzen gestanden hatten, waren nach vier Monaten manche, sowohl gereinigte wie ungereinigte, bis auf den kleinen Bodensatz dem Aussehen nach vollkommen unverändert, andere derselben Art waren vollständig zerfallen.

Die Hauptbedingung für die Beständigkeit, namentlich der gereinigten Sole, scheint die Benutzung guten Wassers zu sein. Bei Anwendung gewöhnlichen destillierten Wassers fällt häufig schon alles aus — und zwar ziemlich plötzlich — wenn die Platin-Wasserstoffreinigung gegen das Ende geht.

b) Versuche über die Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolytzusätze wurden wesentlich nur angestellt, um den Einfluß von $AgOH$ auf die Zuständigkeit zu prüfen. Zur Ausführung kamen 5 oder 10 ccm in ein weites Reagenzrohr, an dem die elektromagnetische Rührvorrichtung für den Beckmann'schen Gefrierpunktapparat angebracht war. Aus einer Bürette tropfte, ebenfalls nach dem Metronom eingestellt (1 Tropfen = 0,05 ccm nach je 20 Schlägen), die Elektrolytlösung in das Sol, so daß gleiche Bedingungen garantiert zu sein schienen. Als Elektrolyte wurden 0,1 n KNO_3- und 0,01 n HNO_3-Lösungen benutzt. Der Fällungspunkt war durch die charakteristische Grünfärbung neben einer Probe unveränderten Sols meist sehr scharf zu erkennen.

Ebenso wie bei der spontanen Aenderung ergab sich statt einer deutlichen Beziehung zwischen Oxydgehalt und Beständigkeit eine auffallende Unregelmäßigkeit.

In den meisten Fällen wurde zur Fällung des gereinigten Sols mehr Elektrolyt verbraucht als zu der des ungereinigten, obwohl gerade hierbei, wenigstens bei den Versuchen mit HNO_3, zunächst ein Verbrauch durch Neutralisation von $AgOH$ zu erwarten gewesen wäre.

Sol Nr. 3	$k \cdot 10^6$	5 ccm verbr. 0,1 n ccm KNO_3
Vor der Reinigung	78,05	I 0,6, II 0,5
Nach der Reinigung	7,7	1,0
Sol Nr. 2		
Vor der Reinigung	81,8	I 0,5, II 0,5, III 0,5
Während der Reinigung	77,4	0,3
	65,6	0,4
	63,4	0,55
	56,9	0,6—0,5
	29,1	0,75
	23,05	0,8

Tabelle 6

Fällungsversuche mit 0,01-n HNO_3

Sol Nr.	Vor der Reinigung		Nach der Reinigung		Differenz
	k . 10^6	10 ccm verbrauchen 0,01 n HNO_3	k . 10^6	10 ccm verbrauchen 0,01 n HNO_3	
9	52,0	0,78	8,7	0,18	− 0,6
10	36,8	0,8	4,7	> 1,5	+ > 0,7
16	73,3	0,85	8,0	> 2,0	+ > 1,15
15	107,0	1,3	8,4	3,7	+ 2,4
6a	43,5	1,3	8,24	0,3	− 1,0
6b	(36,87)	0,5	7,2	> 2,0	+ > 1,5

Der Einfluß von AgOH sollte auch dadurch geprüft werden, daß das gelöste Hydroxyd allmählich neutralisiert und fortlaufend die Beständigkeit gegen 0,1 n KNO_3 ermittelt wurde. Zu dem Zwecke wurde die Aenderung der Leitfähigkeit bei der Neutralisation gemessen; die zunehmende Differenz der beobachteten Leitfähigkeit der Mischung gegen die Summe der Einzelleitfähigkeiten von Sol und HNO_3 in derselben Verdünnung gibt Aufschluß über deren Fortschritt.

Tabelle 7

Nr.	Sol k . 10^6	HNO_3 k . 10^6	Sol + HNO_3 k . 10^6	Δ k . 10^6	0,1 n KNO_3 verbr. f. 5 ccm
I	32,26	—	—	—	1,1
II	32,26	18,79	34,56	16,49	0,7
III	32,26	23,81	33,48	22,59	0,8
IV	32,26	30,24	35,18	27,32	0,4
V	32,26	52,31	32,26	52,31	0,3

Mit steigendem Δ nimmt die zur Fällung notwendige Menge KNO_3 ab.

Die Lösungen I bis V waren aufbewahrt worden. Nach fünf Monaten waren äußerlich unverändert I bis III, ein deutliches Sediment hatte IV, vollständig zerfallen war V. Die Leitfähigkeit war bei I unverändert, bei II bis V hatte sie durchweg um eine Kleinigkeit abgenommen. Die spontane Veränderlichkeit entspricht also hier der Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusatz, beide nehmen mit schrittweiser Entfernung von OH-Ionen zu, wie es erwartet wurde.

c) Die Beständigkeit der gereinigten und ungereinigten Sole wurde schließlich noch verglichen durch ihre Ionisierungstendenz, das Elektrolytsilber aus der Lösung zu verdrängen, indem sie selbst als Ionen in Lösung gehen.

Bekanntlich ist das Fällungsvermögen von Metallsalzen gegenüber negativen Solen wesentlich abhängig vom Kation und steigt bedeutend mit der Wertigkeit des Metalles (Hardy's Fällungsregel), wobei allerdings zu beachten ist, daß Schwermetallkationen stärker fällend wirken, als ihrer Wertigkeit entspricht[27]).

Die verschiedene Wirksamkeit der Metalle zeigte sich sofort bei qualitativen Versuchen.

Je 5 ccm des Sols (Nr. 3) wurden in ausgedampften Reagenzgläsern über die reinen Metalle gebracht, die, soweit sich das erreichen ließ, mit vergleichbarer Oberfläche zur Anwendung kamen.

Die Reihenfolge, in der die Metalle das ungereinigte Sol fällten, war: Al (1/2 Stunde), Zn (1 Stunde), Mg (etwa 1 1/2 Stunden), Cd (etwa 2 Stunden), Hg (etwa 3 Stunden). Auf das gereinigte Sol wirkten sie so, daß Al und Mg nach 2 Stunden gefällt hatten, Zn und Cd in 5 Stunden unverändert ließen, bis zum folgenden Morgen aber gefällt hatten, Hg auch nach vier Tagen dies noch nicht getan hatte.

Im Sol Nr. 14 fiel durch Al-Metall nichts aus dem gereinigten Sol in der Zeit, in der das ungereinigte vollkommen gefallen war. Bei der Fällung durch Al klärt sich die Flüssigkeit nach dem ersten Farbenumschlag sehr rasch, indem rotbraune Flocken sich absetzen, offenbar eine Lösung von Ag in $Al(OH)_3$, also ein Analogen des Cassiuspurpurs. Die scheinbar größere Beständigkeit der gereinigten Sole hat selbstverständlich ihren Grund lediglich in der geringen Menge von Silberionen in der Lösung; der Uebergang von Metallionen in diese beruht dann fast vollständig auf der Zersetzung von Wasser (bei Al und Mg war die Bildung von H_2-Bläschen zu beobachten) und bleibt, wo diese ausgeschlossen ist, wie beim Quecksilber, gänzlich aus.

Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer fällenden Wirkung ist die nach der erwähnten Fällungsregel. Das tritt auch hervor bei einer anderen Versuchsreihe, in der für das ungereinigte Sol Nr. 3 die Leitfähigkeit der Flüssigkeit gemessen wurde, unmittelbar nachdem der Farbenumschlag durch die Metalle bewirkt war.

Dies geschah durch

	Al	Zn	Cu	Hg
bei k_{25} =	109,6	105,3	59,5	$48{,}2 \cdot 10^{-6}$

Die Leitfähigkeit rührt sicherlich noch hauptsächlich von AgOH her; da dieses durch Platin-Wasserstoff viel vollständiger entfernt werden kann, scheinen mir die Versuche ein bündiger Beweis, daß wirklich die Metall-

[27]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 129 (1903)

ionen die fällende Wirkung ausüben, und diese nicht, wie man wohl gelegentlich vermutet hat, lediglich sekundär ihnen zukommt, indem etwa die Bildung wenig dissoziierter Hydroxyde die Entfernung des „solbildenden" OH-Ions bewirkt.

Unter den in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Eigenschaften konnte keine aufgefunden werden, die sich mit den verschiedenen Farben der Sole in Zusammenhang bringen ließe.

Es sei daher nunmehr zurückgegriffen auf die Konzentrationsbestimmungen an Solen, deren Resultate in der Tabelle 4 vereinigt sind.

Aus dieser ist zunächst ersichtlich, daß bei den verschieden gefärbten Solen alle Konzentrationen ziemlich gleichmäßig vorkommen, so daß der Silbergehalt nicht die Ursache der Farbe sein kann.

Die Reihen 9 und 10 enthalten als Δ die Differenz zwischen der durch Fällung mit 0,1 n KNO_3 und der nach Entfernung von Elektrolytsilber gefundenen Konzentration an Solsilber, $\Delta = Ag_{gefällt} - Ag$, sowie das Verhältnis $\frac{Ag}{\Delta}$.

Die Werte für letzteres nun lassen sich in zwei Gruppen teilen, deren eine Werte nahe um 1 enthält, während die andere sehr verschiedene Werte von 3 bis 20 umfaßt. Diese Gruppen decken sich mit den Gruppen nach der Farbe der Sole, die ihrerseits mit denen nach den benutzten Gefäßen zusammenfallen; die erste Gruppe enthält die gelbbraunen, in gewöhnlichem und Quarzglas hergestellten, die andere die in Jenenser Glas gewonnenen „bunten", d. h. roten bis blauen Sole. Unter den Solen aus weichem Glas weicht nur eines, Nr. 7, von der Regel ab, es ist zwar graugelb getrübt, aber schön weinrot bis rosenrot in der Durchsicht und hat einen großen Wert $\frac{Ag}{\Delta}$; bei seiner Darstellung war die rasche Reduktion und starke Spiegelbildung besonders aufgefallen, ohne daß ein Grund dafür angegeben werden konnte (vgl. auch Anm. 3 zu Tabelle 4), so daß vermutlich irgendeine Komplikation hinzugetreten ist.

Dies Ergebnis hat meines Erachtens folgende chemische Bedeutung:

a) Das durch den Elektrolyten gefällte kolloide Silber ($Ag_{gefällt}$) besteht zum Teil aus elektromotorisch wirksamem Silber, offenbar also Silberoxyd; seine Menge im einzelnen Falle ist $= \Delta$.

b) Dieses Silberoxyd wird nicht erst bei der Fällung adsorbiert, „mitgerissen", sondern es ist schon vorher als Elektrolyt der Flüssigkeit entzogen, da die Leitfähigkeit der Sole — auch der mit großen Δ-Werten — dem bei der Fällung in Lösung bleibenden Oxyd entspricht.

Es ist jedoch noch als elektromotorisch anzusehen, weil es beim Behandeln mit Platin-Wasserstoff gegen Wasserstoff ersetzt werden kann. Dieser Ersatz kann geschehen, ohne daß das Sol in seinem Aussehen eine Veränderung erleidet.

c) Das Verhältnis, in dem Oxyd und Silber in dem eigentlichen Kolloid stehen, wird bestimmt durch die Gefäßwand, auf der die Reduktion vor sich geht; es bestimmt seinerseits die Farbe des Sols. Die Menge des von dem Kolloid gebundenen Oxydes ist größer und ziemlich gleich bei den gelbbraunen Solen aus weichen Glas- und Quarzgefäßen, sie ist geringer und sehr wechselnd bei den bunten Solen.

Man wird demnach die Bildung des Kolloids im vorliegenden Falle vielleicht folgendermaßen darstellen können:

Zunächst entsteht ($x\ Ag^{\cdot}OH' + y\ Ag$) als wenig leitende Verbindung — das Wort in weitem Sinne genommen. In ihr ist $Ag^{\cdot}$ gegen $H^{\cdot}$ austauschbar, so daß man als den für das Kolloid wesentlichen Bestandteil des Silberhydroxydes das Hydroxylion wird ansehen müssen, dessen große Bedeutung für die Metallsole schon oft diskutiert worden ist, und also das eigentliche Kolloidteilchen ($x\ OH' + y\ Ag$) wäre.

Man gelangt so auf einem anderen Wege zu Anschauungen über die Konstitution des Kolloids, die sich nahe berühren mit den von Jordis, Lottermoser, Duclaux und anderen vertretenen. Während vielfach da OH-Ion nur als adsorbiert betrachtet wurde, indem man vom Kolloid, als dem primär gegebenen, ausgeht, stellt es nach der hier angedeuteten Auffassung mehr ein komplexbildendes „Einzelion" dar, welches als „Neutralteil" Ag-Metall anlagert — beide Bezeichnungen im Sinne der Abegg-Bodländer'schen Definition der Komplexverbindungen gebraucht. Es wird dadurch das kolloide Silber in der durch Kurilow[29]) von den einfachen Valenzverbindungen zu den Adsorptionsverbindungen gezogenen Linie unter die Additionsverbindungen gestellt, etwa den „Ammoniakaten 2. Art" an die Seite, deren Zusammensetzung in hohem Maße von ihrer Darstellungsart abhängt. Doch soll auf theoretische Spekulationen verzichtet sein, ebenso wie auf weitere Versuche zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

Das ist jedoch wohl kaum fraglich, daß die beobachteten Unterschiede in letzter Linie auf ungleiche Adsorption der Reaktionskomponenten durch verschiedenartige Gefäßwände zurückzuführen sein

[29]) Chem. Centralblatt 1905: II, 371

werden[29]). Da sich die Reaktion nur in der Schicht an der Gefäßwand abspielt, braucht man nur anzunehmen, daß in der durch Adsorption entstehenden Schicht höherer Konzentration AgOH und H_2 in verschiedenem Verhältnis verbunden sind, um zu allgemeinen Vorstellungen zu gelangen. Die verschiedenen Farben würden dann in ähnlicher Weise entstehen, wie bei Versuchen von Gutbier und Resenscheck*) rote oder blaue Goldsole sich lediglich durch Aenderung des Konzentrationsverhältnisses der reagierenden Stoffe erhalten ließen.

Ueber die Wirkungsweise des verschiedenen Gefäßmaterials gibt ein eigens zu deren Ermittelung angestellter, sehr sorgfältig durchgeführter Versuch einen Fingerzeig.

In zwei möglichst gleichgestalteten Kolben aus gewöhnlichem und Jenenser Glas wurde die gleiche Silberoxydlösung unter möglichst gleichen Bedingungen mit Wasserstoff behandelt. Es ergab sich

im Jena-Kolben

insgesamt reduziert: $1{,}05\ n \cdot 10^{-4}$

$$\frac{\text{Beschlag-Ag}}{\text{Sol-Ag}} : 0{,}31$$

im gewöhnlichen Kolben

insgesamt reduziert: $1{,}4\ n \cdot 10^{-4}$

$$\frac{\text{Beschlag-Ag}}{\text{Sol-Ag}} : 0{,}75$$

In gewöhnlichem Glas wird also insgesamt mehr reduziert, Jenenser Glas verschiebt aber die Menge haftenden Gels zugunsten des Solsilbers."

Kohlschütter hat sich ferner mit der Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Teilchengröße seiner Lösungen beschäftigt. Er äußert darüber folgendes: „Der Quotient $\frac{Ag}{\Delta}$ entspricht

---

[29]) Zugunsten einer solchen Annahme könnten namentlich für Wasserstoff mancherlei Erfahrungen, die beim Studium von Gasreaktionen und der Elektrizitätsentladung in verdünnten Gasen gemacht wurden, angeführt werden. Vgl. z. B.: Die Katalyse von Kohlenoxydknallgas durch Quarzgefäße (Bodenstein und Ohlmer, Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 166 [1905]) und die Diskussion ihres Mechanismus von Bodenstein u. Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 60 (1907); weiter die Durchlässigkeit von Quarz für He, H_2, Co (Jacquard und Perrot, Chem. Centralbl. 1905: I,, 8; 1907: I, 690. (Die von Bodenstein und Fink für willkürlich gehaltene Annahme einer besonderen Fähigkeit des Quarzes, CO zu adsorbieren, findet durch letztere Beobachtung eine Begründung.) Nach Villars (Phil. Mag. [6] 1, 503 [1901]) ist die Adsorption von Gas durch Gefäßwandungen bei der Glimmentladung verschieden nach dem Material.

*) Zeitschr. f. anorg. Chemie 39, 112 (1904)

nach der obigen Formulierung für das Kolloidteilchen dem Verhältnis $\frac{y}{x}$, wenn $x = 1$ ist. Da x natürlich diesen Wert nicht zu haben braucht, sagt der Quotient über die wirkliche Größe des Teilchens nicht mehr, als auch sonst die Analysenformel über die Molekulargröße einer Verbindung. Es stellt aber, wenn man den Vergleich mit der in der Elektronik so bezeichneten Größe nicht allzu wörtlich nehmen will, ein Verhältnis von Masse zu Ladung dar. Wie dort, würde sich die wirkliche Masse der Kolloidteilchen aus der Kenntnis der Ladung, d. h. des wirklichen Wertes für x, berechnen lassen.

Burton[30]) hat ähnliches durch Elektrolytfällung versucht, unter der Annahme, daß die Metallionen das Kolloidteilchen neutralisieren, doch scheinen die Voraussetzungen dazu vorläufig recht problematisch.

Man könnte geneigt sein, in den Verhältniszahlen $\frac{Ag}{\Delta}$ einen Anhalt wenigstens für die relative Teilchengröße zu sehen, so daß in den bunten Solen die größeren, in den gelbbraunen die kleineren Teilchen anzunehmen wären.

Eine solche Zurückführung der Farbenverschiedenheit auf die Teilchengröße scheint auch ein einfacher Versuch zu unterstützen.

Bringt man Silberoxyd in eine Phosphorsalz- oder Boraxperle, so findet beim Erhitzen natürlich Reduktion unter Sauerstoffentwicklung statt. Die Perle ist in der Hitze vollkommen klar und erhält nur unten eine kleine Ausbuchtung durch ein Tröpfchen geschmolzenen Silbers. Die Erscheinungen lassen sich am besten beobachten, wenn man die Reaktion vor einem horizontal gestellten Mikroskop vornimmt und mit einer kleinen Wasserstoffflamme heizt. Beim Entfernen der Flamme bleibt die Perle noch einen Augenblick klar, plötzlich aber färbt sie sich und zeigt genau die gelbbraunen oder roten bis rotvioletten Farben, die auch bei den Solen charakteristisch erschienen. Es entstehen keine „Oxydationsperlen", wie in einzelnen analytischen Lehrbüchern angegeben wird — denn die Färbung geht auch in H_2-Atmosphäre vor sich — vielmehr ist in der geschmolzenen Perle zunächst etwas Silber gelöst, daß beim Erkalten, bevor noch völlige Erstarrung des Mediums eintritt, in kolloider Form ausgeschieden wird. Die mikroskopische Reaktion entspricht dem von Zsigmondy[31]) untersuchten Vorgang bei der Herstellung des Goldrubinglases, und

[30]) Chem. Centralblatt 2, 1706 (1906)

[31]) Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905), S. 128

wie dieses gehören auch die Silberkolloidperlen in das interessante, neuerdings von Lorenz[32]) aufgeklärte Gebiet der „Metallnebel".

Soweit ich beobachten konnte, treten bei rascher Ausscheidung vorwiegend die gelbbraunen Töne auf, bei langsamer die roten, was mit der Vorstellung, daß die letzteren durch größerer Teilchen verursacht werden, in Uebereinstimmung sein würde.

Jedoch darf nicht übersehen werden, daß über einen Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße aus ultramikroskopischen Beobachtungen nichts bekannt ist und nach Zsigmondy's Untersuchungen am Goldsol und Rubinglas aus der Lichtabsorption keine Schlüsse auf die Teilchengröße gezogen werden können. Immerhin wird es von Interesse sein, eine ultramikroskopische Bestimmung der Teilchengröße in den verschieden gefärbten Solen vorzunehmen, wozu ich bereits Verabredungen getroffen habe.

Es ist aber nicht undenkbar, daß die Ursache der Farbenverschiedenheit überhaupt mehr in der chemischen Zusammensetzung des Kolloids, als in der Teilchengröße gesucht werden muß."

Aus den übrigen Untersuchungen Kohlschütter's über die Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff sei zum Schluß noch folgendes mitgeteilt.

„Silberoxyd wird, mit Wasserstoffgas eingeschlossen, schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Die Reaktion nimmt hierbei, wie auch bei höherer Temperatur, in ausgesprochener und auffallender Weise ihren Anfang an Stellen, wo Glas und Oxyd in dichtester Berührung miteinander sind, also meist am Boden des Präparats. Sie schreitet nur sehr langsam vorwärts, wird aber wesentlich beschleunigt, wenn gleichzeitig Phosphorpentoxyd im Gefäß eingeschlossen ist. Der Unterschied demonstriert so an einer gewöhnlichen heterogenen Reaktion die von Bodenstein[33]) für heterogene katalytische Reaktionen als so wichtig erkannte Tatsache, daß die Reaktion gehemmt wird durch das leichter kondensierbare und daher leichter adsorbierbare Reaktionsprodukt; seine Entfernung beschleunigt den Reaktionsverlauf.

Andererseits können sorgfältig getrocknetes Silberoxyd und trockener Wasserstoff monatelang miteinander in Berührung sein, ohne daß die mindeste Einwirkung stattfindet. Erst Einbringen einer sehr geringen Menge Wasserdampf löst die Reaktion aus, die dann regelmäßig weitergeht.

---

[32]) Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Teil II (Halle a. S.); siehe auch Z. f. Elektroch. 13, 582 (1907)

[33]) Zeitschr. f. phys. Chemie 60, 46 (1907)

Es ist bekannt, daß die wolkige Kondensation, die durch geringe Temperaturerniedrigung in feuchten Gasen entsteht, außerordentlich begünstigt wird durch Staubteilchen (Aitken-Phänomen), und von Wilson[34]) wurde gezeigt, daß Spuren löslicher Substanzen die Tropfenbildung in sich verdichtendem Wasserdampf erleichtern. Wenn man nun in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben, über dessen zunächst gut gereinigte und getrocknete Wände ein wenig Silberoxyd verblasen ist, Wasserdampf von einer Tension erzeugt, daß bei Zimmertemperatur Kondensation eintreten muß, so wird diese vorwiegend an den Oxydteilchen erfolgen, und wirklich setzen sich äußerst feine, diskrete Tröpfchen auf den Wänden ab, als deren Kern sehr häufig ein Stäubchen Oxyd deutlich sichtbar wird.

Das Experiment läßt sich in folgender Weise durchführen: In das Ansatzrohr eines am Hals abgeschmolzenen Fraktionierkolbens wird vor eine Verengung eine Messerspitze Silberoxyd gebracht. Der Kolben steht einerseits mit einem Wasserstoffreservoir, andererseits mit der Quecksilberpumpe in wechselbarer Verbindung. Nach dem Evakuieren wird in ihm eine kleine Menge trockenen Wasserstoffs plötzlich eingelassen, wodurch meist feine Verstäubung eines kleinen Teils des Oxyds zu erzielen ist. Es ist zweckmäßig, den Kolben mit dem Hals nach unten zu stellen, da sich dann größere Anhäufungen des verblasenen Oxyds durch gelindes Klopfen an der Kugel, in der die gewünschte Erscheinung am besten sichtbar auftritt, entfernen lassen. Hernach wird weiter Wasserstoff vorsichtig eingelassen, durch mäßiges Erhitzen des im Ansatzrohr liegen gebliebenen Oxyds Wasserdampf erzeugt, eventuell nochmals etwas Gas zugeführt und der nun mit feuchtem Wasserstoff von vermindertem Druck gefüllte Kolben abgeschmolzen.

Dadurch, daß man den Kolben einseitig nur ein wenig stärker kühlt — ihn z. B. einfach ans Fenster stellt — kann der neblige Niederschlag ganz ausschließlich auf eine Seite gebracht werden. Nur auf dieser Seite, in dem Tröpfchen, findet zunächst eine Reduktion statt. Das wird deutlich, sobald der Feuchtigkeitsniederschlag nach einer gewissen Zeit durch Drehen des Kolbens auf die andere Seite getrieben wird, wo er sich wieder in feinen Tröpfchen um die Oxydteilchen absetzt: jeder der von der einen Seite abdunstenden Tropfen hinterläßt einen äußerst dünnen, bisweilen spiegelnden, meist aber blau durchsichtigen Metallbeschlag, der erst hernach auf der anderen Seite

[34]) Phil. Mag. 5, 454 (1898)

unter den Tröpfchen erhalten wird; die Teilchen auf dieser Seite können also vorher nicht reduziert worden sein[55]). Hervorgehoben sei, daß der Vorgang unabhängig vom Lichte ist.

Die unter den geschilderten Bedingungen als Beweis feinster Tröpfchen erhaltenen Metallabscheidungen entstehen in viel markanterer Ausbildung, wenn größere Oxydmengen, mit Wasserstoff eingeschlossen, sich selbst überlassen werden. Es zieht sich dann von der Stelle, wo das Oxyd liegt, ein zusammenhängender, meist schwarzgold glänzender Beschlag allmählich in den Kolben hinauf, bis die Ausbreitung nach einiger Zeit ein Ende findet; die weitere Veränderung besteht dann höchstens darin, daß der schwarze Beschlag in weißes Silber übergeht. Dabei werden kleine Unebenheiten im Glas mitunter eigentümlich „entwickelt", indem sie zuerst oder besonders geschwärzt werden. Andere ausgezeichnete Stellen bleiben häufig gerade vom Beschlag frei (so wurde z. B. mehrmals bei den oben benutzten Kolben, wenn reichlich Oxyd in dem abgeschmolzenen Hals lag, die Oeffnung des Ansatzrohres auf der gegenüberliegenden Wand durch Aussparung deutlich abgebildet, während die Schwärzung sich in das Rohr selbst hineinzog).

Diese Beschläge machen durch die geschilderten Nebenumstände meist den Eindruck, als ob Silber aus dem Dampfzustande niedergeschlagen wurde, sind aber nichts anderes, als das „allotrope" Silber Carey Lea's, Silbergel, nur in irreversibler Form.

Daß man es mit diesem zu tun hat, geht aus den Eigenschaften der Beschläge deutlich hervor. Ihre Farbe ist nicht immer die gleiche, jedoch herrscht braunschwarz mit goldigem Schimmer vor; bisweilen tritt eine dunkle kupferartige Färbung auf; bei sehr dünner Schicht sind sie im auffallenden Lichte tiefschwarz, in der Durchsicht blau bis blauviolett. Auch sonst ist die Analogie mit den Ueberzügen von „allotropem Silber", die von Carey Lea, Prange, Schneider und anderen untersucht wurden, unverkennbar. Die Angaben über die Farbe beziehen sich auf die Seite, die dem Glase anliegt; von rückwärts gesehen zeigen die Beschläge vielfach die gewöhnliche (meist allerdings noch etwas goldige) Silberfarbe, und in weißes Silber

[55]) Es ist nicht immer leicht die Zeit zu treffen, in der Reduktion auf der einen Seite eingetreten ist, auf der anderen noch nicht, da es sich ja nur um Differenzen in der Geschwindigkeit der Reaktion handelt. Am ehesten gelingt es, wenn man den Kolben dreht, sobald sich die Tröpfchen gefärbt zu haben scheinen. Dazu beobachtete ich 24 Stunden oder auch nur eine halbe Stunde als nötig.

gehen in längerer oder kürzerer Zeit — ohne weiteren Verbrauch von Wasserstoff und auch im Vakuum! — alle über. Der Uebergang erfolgt sofort durch Druck mit einem Glasstab, oder auch durch Uebergießen mit ganz verdünnten Säuren und Salzlösungen. Hierbei lösen sich die Beschläge häufig in dünnen Fetzen ab, die beim Umschütteln mit der Flüssigkeit leicht, zu Kugeln oder Wülsten zusammengerollt, mit Vorsicht auf Objektträger gebracht werden können und dann unter dem Mikroskop als zusammenhängende, stark durchlöcherte Häute erscheinen.

Die Entstehung des Gels ist leicht zu verstehen: Das bei der Reduktion einer größeren Oxydmenge gebildete Wasser sättigt sich mit noch unverändertem Silberoxyd. Die Lösung kriecht als adhärierende Flüssigkeit an den Wänden in die Höhe, oft einseitig, kleinen Differenzen der Temperatur und der Oberflächenspannung folgend, oder engere Röhren vollständig überziehend. Das gelöste Oxyd wird reduziert, indem sich zunächst kolloides Silber bildet; beim Abdunsten („Weiterkriechen") des Lösungswassers hinterbleibt das Gel in der beschriebenen Form als schwarzglänzender Beschlag, der allmählich in gewöhnliches Silber übergeht."

3. *Die Methode von Wöhler*

Silbersalze organischer Säuren werden im Wasserstoffstrome zersetzt und zu kolloidem Silber reduziert. Wöhler selbst (27) gibt nur summarische Vorschriften an, detailliertere Angaben verdanken wir von Bibra, Newbury, Bailey und Fowler, sowie besonders Muthmann.

a) Nach von Bibra (40)

Silberzitrat wird mit gewaschenem und wieder getrocknetem Wasserstoffgas bei etwa 100° behandelt. Schon nach einer Viertelstunde färbt sich das weiße Salz bräunlich, aber es ist nötig, dasselbe möglichst fein gerieben in das Kölbchen zu bringen, in welchem es dem Gasstrome ausgesetzt wird, um durch öfteres Umschütteln die Oberfläche stets zu erneuern. Zur vollständigen Umsetzung sind sieben bis acht Stunden nötig.

Die so erhaltene Substanz wird auf ein Filter gegeben und mit kaltem Wasser gewaschen, bis weinrote Färbung des Wassers eintritt und die saure Reaktion desselben nahezu oder gänzlich verschwunden ist. Der Rückstand wird vom Wasser fast vollständig aufgenommen.

b) Nach Newbury, Bailey und Fowler (47, 50)

Etwa wie nach von Bibra. Das zur Verwendung kommende Wasserstoffgas passierte ein glühendes Rohr und wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalziumchlorid getrocknet (Newbury).

c) Nach Muthmann (48)

Muthmann ergänzt die früheren Angaben und lehrt, die erhaltene Flüssigkeit durch Dialyse gegen reines Wasser zu reinigen.

Reduktion mit gasförmigem Kohlenoxyd

4. Die Methode von Donau (141, 145)

Goldchlorid und Palladiumchlorid werden mit Kohlenoxyd nach der Gleichung

$$2\,(Au^{\cdots} + 3\,Cl') + 3\,CO + 3\,H_2O = 2\,Au + (6\,H^{\cdot} + 6\,Cl') + 3\,CO_2$$

reduziert.

a) Darstellung von kolloider Goldlösung (141)

„Reines, durch Fällen mit Oxalsäure erhaltenes Gold wird in viel Salzsäure unter gleichzeitigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen im Wasserbade wurde das gebildete Goldchlorid im Leitfähigkeitswasser aufgenommen, welches durch Destillation aus einem Berliner Porzellangefäß mit Porzellankühler dargestellt worden war. Man kann wohl auch mit gewöhnlichem destillierten Wasser, selbst Leitungswasser, dem aber vorher eine geringe Menge eines „Schutzkolloides" zugesetzt werden muß, die Goldlösung bereiten, doch sind die daraus entstandenen Färbungen von verschiedener Empfindlichkeit gegenüber Elektrolytzusatz, und sie dürften daher für manche Zwecke (z. B. zur Ermittlung der Zsigmondy'schen Goldzahl) ungeeignet sein.

Die Konzentration der Goldlösungen schwankt zwischen 0,002 und 0,05 prozentigem Goldgehalt.

Das Kohlenoxyd, aus Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt, wurde einmal für sich, ein anderes Mal samt der mitentstehenden Kohlensäure in einem Gasometer aufgefangen und daraus, nur eine Waschflasche mit Wasser durchlaufend, mittelst einer Kapillare in die Goldlösung eingeleitet. Dabei zeigte sich, daß der Kohlensäure keine Rolle bei der Bildung der kolloiden Goldlösung zukommt[36]), welche sich auch nach dem Verjagen aller gasförmigen Bestandteile nicht ändert. Das Einleiten des Kohlenoxydes kann sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme erfolgen. Anfangs bleibt die Lösung farblos, doch tritt schon nach zwei bis drei Minuten schwache Rot- mitunter Violettfärbung ein, bis sich nach längerem Einleiten Purpurfärbung bildet. Die Reaktion ist als beendet zu betrachten, wenn zwei

---

[36]) Es ist demnach vorteilhaft, obiges Gasgemisch beizubehalten, weil das verdünnte Kohlenoxyd im allgemeinen schönere Lösungen erzeugt.

aufeinanderfolgende elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen dasselbe Resultat ergeben. Daß die Reaktion eine vollständige ist, kann man daraus ersehen, daß das eingeengte Filtrat einer durch Salzsäure gefällten kolloiden Goldlösung selbst mit den empfindlichsten Reagenzien kein Gold mehr anzeigt und verdampft keinen Rückstand hinterläßt.

Man kann auf die eben beschriebene Art beliebig große Mengen kolloide Lösung auf einmal darstellen, wenn das Einleiten des Kohlenoxydes lange genug währt. So wurde beispielsweise wiederholt ein Liter Lösung mit 0,002 Proz. Goldgehalt durch ungefähr zweistündiges Einleiten von Kohlenoxyd in den kolloiden Zustand übergeführt."

„Die Farbe der Lösung ist bei geringen Konzentrationen (ungefähr 0,002 Proz. Goldgehalt) hellrot, etwa wie die einer sauren Lackmuslösung, ohne Trübung bei auffallendem Lichte. Lösungen mit größerem Goldgehalt (zirka 0,05 Proz.) sind dunkelrot, von oben betrachtet trüb und bleiben dies auch beim Verdünnen. Die Haltbarkeit scheint unbegrenzt zu sein, sofern die Lösung vor dem Eindringen von Elektrolyten bewahrt wird.

Kochen in reiner Atmosphäre oder im Vakuum bringt weder Farbenumschlag noch Fällung hervor.

So ließen sich 50 ccm einer 0,005 prozentigen Goldlösung im Vakuum bis auf 1/20 des ursprünglichen Volumens einkochen, ehe Entfärbung unter gleichzeitiger Fällung eintrat.

Die Lösung konnte durch Dialyse von der darin enthaltenen geringen Menge Salzsäure bis zu einem gewissen Grade befreit werden; sie ließ sich jedoch infolge ihrer großen Empfindlichkeit nicht ohne weiteres durch Tonzellen filtrieren. Erst nach Zusatz von Gummiarabikum oder Gelatine als Schutzkolloid passierte die rote Lösung unverändert die poröse Zelle."

b) Darstellung von Palladiumlösung (145)

Man operiert in analoger Weise wie beim Golde. „Das Lösungswasser braucht aber nicht, wie beim Arbeiten mit Gold, reinstes Leitfähigkeitswasser zu sein, es genügt zu diesem Zwecke auch gewöhnliches destilliertes. Leitungswasser erwies sich als ungeeignet, indem die anfangs entstehende Färbung bald in eine Fällung übergeht."

Die Konzentration der zu verwendenden Palladiumchlorürlösung kann zwischen 0,0005 und 0,05 Proz. Palladiumgehalt gewählt werden.

„Die Reaktion zwischen Palladiumchlorür und Kohlenoxyd verläuft rascher als die zwischen einer Goldchloridchlorwasserstofflösung und demselben Gas; ihr Ende ist aus der schließlich konstanten Leit-

fähigkeit der Lösung zu erkennen. Auch hier ist die Reduktion eine vollständige, indem das eingeengte Filtrat der z. B. durch Salzsäure gefällten Lösung kein Palladium mehr enthält.

Die Haltbarkeit der bei Anwendung sehr reinen Wassers erhaltenen verdünnten Lösungen ist gleich der einer kolloiden Goldlösung unbeschränkt, solange man das Eindringen von Elektrolyten aus der Luft oder aus dem Aufbewahrungsgefäß verhindern kann. Konzentriertere Lösungen (mit 0,1 und mehr Proz. Palladiumgehalt) lassen nach einiger Zeit einen Teil des Palladiums als schwarzen Niederschlag fallen. Beim Kochen verändert sich die Farbe nicht; bei fortgesetztem Eindampfen wird sie dunkler, bis sich endlich das Metall als Niederschlag abscheidet.

So ließen sich z. B. 50 ccm einer 0,005 prozentigen Lösung bis auf ungefähr 2 ccm eindampfen, worauf sich der größte Teil des Palladiums absetzte.

Die Flüssigkeit konnte durch Dialyse von der enthaltenen Salzsäure nicht völlig befreit werden, indem sich bei längerer Versuchsdauer das Metall zum Teil als schwarzes Pulver niederschlug. Die Filtration durch poröse Tonzellen ging sehr leicht vor sich; hierbei schied sich nur ein schwacher Niederschlag ab, und die filtrierte Lösung besaß fast die Intensität der nicht filtrierten. Setzte man der Lösung vorher noch etwas von einem Schutzkolloid (zum Beispiel Gummiarabikum oder Gelatine) zu, so ließ sie sich unverändert filtrieren."

c) Darstellung von Silberlösung (161)

Auch Silber kann durch Reduktion mit Kohlenoxyd in kolloider Lösung erhalten werden. Diese Beobachtung ist nicht von Donau, sondern von Kohlschütter gemacht. Er reduzierte Silberoxyd mit Kohlenoxyd.

„Zur Darstellung von Sol wurde CO bei gewöhnlicher Temperatur in gesättigter Oxydlösung mit Bodenkörper eingeleitet. Ich erhielt schmutziggrüne bis grünbraune Flüssigkeiten, durch die nach dem Filtrieren H_2 zur Entfernung von CO_2 geleitet wurde." Die Sole waren nicht sehr beständig — sie koagulierten meist nach wenigen Tagen von selbst.

5. *Reduktion mit Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, phosphoriger Säure und schwefliger Säure*

Die Reduktion mit Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff ist nur von historischem Interesse. Phosphorige Säure und schweflige Säure haben etwas größere Bedeutung erhalten.

a) Darstellung von kolloidem Silber

Durch Einwirkung von phosphoriger und schwefliger Säure auf Lösungen von Silbernitrat oder -sulfat gelangt man zu rotgefärbten Flüssigkeiten von kolloidem Silber.

Von der Pfordten (51) schreibt darüber: „Versetzt man etwas konzentrierte Silbernitratlösung mit chlorfreier phosphoriger Säure, so bleiben die gemischten Flüssigkeiten zuerst vollkommen klar. Alsdann tritt in der Kälte langsam — rascher, wenn man die Silberlösung zuvor am Wasserbad angewärmt hatte — die rote Färbung auf; sobald sie am intensivsten ist, beginnt auch schon die Abscheidung eines schwärzlichen Körpers, der metallisches Silber oder Silberoxydul ist. Die Rotfärbung trat auch auf, wenn man die Silberlösung zuvor mit Salpetersäure angesäuert hatte; bei der Reaktion mit schwefliger Säure ist das sogar nötig, da aus neutraler Silbernitratlösung nur schwefligsaures Silber ausgefällt wird.

Am besten erhält man die Rötung mit schwefliger Säure, wenn man in eine mit Salpetersäure versetzte Silbernitratlösung Stückchen festen sauren schwefligsauren Natrons einträgt. Auch mit Schwefeldioxyd kann die Reaktion erhalten werden".

b) Darstellung von kolloidem Selen und Tellur

Kolloides Selen (Schulze 46) wird einfach dadurch erhalten, daß verdünnte Lösungen von seleniger und schwefliger Säure vermischt werden.

Kolloides Tellur kann nach folgender Vorschrift (Gutbier 106) erhalten werden:

„2 g Tellurdioxyd wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 500 ccm so verdünnt, daß die Flüssigkeit klar blieb; dann wurde die Lösung auf 50—60° — auf dem Wasserbade — erwärmt und mit einigen Tropfen einer frischbereiteten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd versetzt. Schon nach kurzer Zeit trat eine Färbung der Flüssigkeit ein, und bald veränderte sich die Farbe des Reaktionsgemenges auch nicht mehr, als noch neue Mengen des Reduktionsmittels hinzugefügt wurden. Das so gebildete Hydrosol entsprach der braunen Modifikation des kolloiden Tellurs und wurde nun sofort in einen bereitstehenden Dialysator gegossen, in welchem es mehrere Tage lang gegen reines Wasser dialysiert wurde.

Hierbei zeigte es sich nun allerdings, daß ein Teil des Hydrosols bereits zersetzt worden war, denn die Flüssigkeit, welche man vorher bequem durch jedes Papierfilter hatte filtrieren können, ohne daß ein

Rückstand zurückgeblieben wäre, hatte während der Dialyse einen Niederschlag abgeschieden, welcher im Wasser nicht mehr auflösbar war. Der nicht zersetzte Teil des Hydrosols war infolgedessen auch nicht mehr so dunkelbraun gefärbt als vor der Dialyse, ließ sich aber wiederum ohne Zersetzung filtrieren und zeigte alle die typischen bekannten Reaktionen der Kolloide."

Reduktion mit elementarem Phosphor

6. Die zweite Zsigmondy'sche Methode (131)

Das zweite Zsigmondy'sche Verfahren, nach welchem kolloide Goldlösungen, die beinahe homogen sind, hergestellt werden, kann als Kombination der Zsigmondy'schen Formolmethode (siehe Seite 73) mit derjenigen von Faraday (siehe Seite 18) angesehen werden. „Dieses Verfahren bietet sogar den Vorteil, selbst in konzentrierter Lösung (von 0,005 Proz. an) die feinsten Zerteilungen des Goldes verhältnismäßig leicht zu erhalten.

120 ccm Wasser, welches durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurde, werden in ein Jenaer Becherglas von 300—500 ccm Inhalt gebracht, mit 2,5 ccm einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff (6 g der Kristalle von $AuCl_4H \cdot 3H_2O$ auf 1 Liter mit destilliertem Wasser verdünnt) und 3—3,5 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumkarbonat versetzt. Reduziert wird mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Wesentlich ist die Verwendung eines kolloidfreien Wassers. Die Bildung des Hydrosols erfolgt langsam, indem die Flüssigkeit zunächst hell bräunlichrot und dann allmählich hochrot wird, oft mit einem Stich ins Braunrote, ohne die geringste Trübung weder im durchfallenden noch im auffallenden Lichte.

Wenn die Herstellung einer guten Lösung gelungen ist, so bemerkt man bei Prüfung mit einer Linse und Sonnenlicht, daß die diffuse Zerstreuung in ihr fast ganz fehlt, daß sie kaum merklich verschieden ist von der der Reagenzienmischung ohne Gold. Ultramikroskopisch sieht man in ihr einzelne vergoldete Staubteilchen und dazwischen einen unauflösbaren, äußerst schwachen Lichtkegel, der bei Verdünnung der Flüssigkeit mit möglichst reinem Wasser bald verschwindet, ohne daß die Einzelteilchen darin wahrnehmbar würden.

Das Kochen verträgt diese Flüssigkeit, ohne sich zu verändern, im Gegensatz zu den von Faraday hergestellten, die sich dabei trübten und ihren Goldgehalt absetzten.

Es genügt aber die Verunreinigung von 120 ccm des reinsten Wassers (im Silberkühler kondensiert) mit wenigen Tropfen eines Wassers, in welchem Glaspulver aufgeschlämmt war, oder auch die Verwendung von käuflichem destillierten Wasser zur Darstellung der Goldlösung, um zuweilen stark getrübte Flüssigkeiten, die wie die Faraday'schen beim Kochen violett wurden und absetzten, an Stelle der nahezu homogenen zu erhalten."

Reduktion mit organischen Verbindungen

7. *Die Methoden von Vanino und seinen Mitarbeitern*

a) Die Bildung kolloider Goldlösungen mittels ätherischer Oele (150)

„Terpentinöl, mit Goldlösungen schwach erwärmt, führt zu roten, violetten bezw. rosafarbenen Lösungen. Nimmt man z. B. 250 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und eine Goldchloridlösung, welche 0,009 05 g Gold enthält, so entsteht eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, bei 0,0045 g eine rotviolette, bei 0,0027 g eine grünblaue. Diese Versuche wurden in der Wärme ausgeführt, aber auch in der Kälte erhält man ähnliche Resultate. Bei 500 ccm Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0,0181 g Gold entsteht in der Kälte eine schwache Blaufärbung, bei 0,00905 g eine grünblaue, bei 0,00543 g eine hellblaue Farbe. In beiden Fällen besitzen die Flüssigkeiten Oberflächenschimmer. Weit schönere Farbeneffekte lassen sich aber mit größeren Wassermengen erzielen. Bei 3 Liter Wasser, 5 ccm Terpentinöl und 0,0181 g Gold erhält man eine schön rot gefärbte Flüssigkeit, die in der Wärme eine dunkelviolette Farbe annimmt; 0,00 905 g Gold reagieren in der Kälte unter rotvioletter Färbung. Kurz, es lassen sich mit dem Terpentinöl und ebenso mit dem wirksamen Prinzipe desselben, dem Pinen, kolloide Goldlösungen herstellen, die von großer Beständigkeit sind und im übrigen sich wie wirkliche kolloide Lösungen verhalten. Beim Kochen am Rückflußkühler scheidet sich kein Metall ab, ebenso kann man sie durch ein gehärtetes Filter ohne Verfärbung gießen. Durch das Pukal-Filter läßt sich denselben dagegen das färbende Prinzip entziehen, und auch durch den Muthmann'schen Gummiversuch wird das Metall abgeschieden. Bariumsulfat wirkt ebenso.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die vorgenommenen Versuche:

	In der Kälte	In der Wärme
5 ccm Terpentinöl, 3 Liter Wasser:		
0,0181 g Au	schön rot	dunkelrotviolett
0,00905 g Au	rotviolett	rotviolett
10 ccm Terpentinöl, 3 Liter Wasser:		
0,0362 g Au	blauviolett	rotviolett
5 ccm Terpentinöl, 3 Liter Wasser:		
0,0362 g Au	blau, mit schwachem Oberflächenschimmer	hellblau, mit starkem Oberflächenschimmer
10 ccm Terpentinöl, 3 Liter Wasser:		
0,06516 g Au	blau	tiefblau
0,0543 g Au	hellblau	rot, mit Oberflächenschimmer
0,04344 g Au	grünblau	rot, mit Oberflächenschimmer

Wie Terpentinöl beziehungsweise Pinen wirkt auch das als Arzneimittel verwendete Rosmarinöl."

Benutzt man das käufliche Goldchlorid, so erhält man mit dem Rosmarin eine Lösung, welche, mit der fünffachen Menge Alkohol gemischt, eine gelb gefärbte Lösung gibt. Dieselbe scheidet in der Kälte nach einiger Zeit Gold ab; beim Erwärmen entsteht jene eigentümliche grüne Farbe mit Oberflächenschimmer, welche den konzentrierteren Kolloidlösungen des Goldes eigen ist. Mit Wasser gemischt, entstehen die verschiedenfarbigsten Goldhydrosole.

Beispiele:

500 ccm Wasser, 5 ccm Rosmarinöl:	In der Kälte	In der Wärme
0,0181 g Au	bläulich, mit Oberflächenschimmer	rosa
0,00905 „ „	keine Einwirkung	schwach rosa
0,00543 „ „	„ „	keine Einwirkung

3 Liter Wasser, 10 ccm Rosmarinöl:	In der Kälte	In der Wärme
0,06516 g Au	Gold schlägt sich z. T. in blauer Farbe an die Wandung des Glases	rötliche Färbung, teilweise Abscheidung von Gold
0,0543 „ „	bläuliche Flüssigkeit	violett
0,0129 „ „	„ „	schwach violett

Die Versuche ergaben, daß reines Terpentinöl bezw. Pinen sich besser eignet als Rosmarinöl und daß Lösungen, welche mehr Gold enthielten als 0,0181 Proz., zur Herstellung derartiger Lösungen nicht zweckmäßig sind.

Zum Schlusse möchten wir noch auf einige weitere Versuche hinweisen. Zsigmondy gelang bekanntlich seiner Zeit die Herstellung einer hervorragend schönen rubinroten Lösung mit Formaldehyd bei Gegenwart von Kaliumkarbonat. Wir versuchten nun unter gleichen Bedingungen die Herstellung einer derartigen Lösung, indem wir an Stelle des Formaldehyds Pinen bezw. Terpentinöl benutzten. Dabei machten wir die Beobachtung, daß die von uns verwendete Pottasche ohne Zusatz eines Reduktionsmittels eine Rotfärbung hervorrief. Die Untersuchung des Kaliumkarbonates ergab die Anwesenheit einer reduzierenden Substanz, und diese war die Ursache der Erscheinung. Außerdem zeigte sich, daß etwas konzentriertere Lösungen als die Zsigmondy'schen ebenfalls Kolloidlösungen von ganz prächtiger Schönheit liefern.

Die einzelnen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

I. Zsigmondy-Lösung.

125 ccm Wasser, 0,0078 g Au, 4 ccm 1/5 n K_2CO_3-Lösung, Formaldehyd nach Vorschrift.

	In der Kälte	In der Wärme
	Gibt alle Nuancen von Blau und Rot	rot
An Stelle von Formaldehyd Pinen:	—	dunkelviolett

II. 0,00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm 1/5 n K_2CO_3-Lösung und Formaldehyd.

In der Kälte	In der Wärme
tiefblau	rot

An Stelle von Formaldehyd Pinen, sonst wie oben:

	In der Kälte	In der Wärme
10 ccm Pinen	—	blau
5 „ „	—	blau
1 „ „	—	tiefrot
1/2 „ „	—	tiefrot

An Stelle von Formaldehyd Terpentinöl·

	In der Kälte	In der Wärme
10 ccm Terpentinöl		
5 „ „	keine Einwirkung	rotviolett
1 „ „		
1/2 „ „		

An Stelle von Formaldehyd kleine Stücke element. Phosphors

keine Einwirkung	dunkelrot

Noch möchten wir darauf hinweisen, daß die Bildung derartiger Lösungen, wie wir gefunden haben, durch das sogenannte „Impfen" unterstützt wird. Unter dem Impfen verstehen wir die Hinzugabe einiger Tropfen einer fertigen Kolloidlösung zu einer Goldchloridlösung behufs Herstellung von Goldhydrosolen. Dieses Verfahren, welches gewissermaßen eine Analogie bildet zu dem Verfahren, welches man anwendet, um die Abscheidung fester Körper zu beschleunigen, indem man z. B. in die Lösung eines Salzes einen fertigen Kristall gleicher Provenienz einführt, zeigte, daß die Bildung der schön gefärbten Lösungen bei Zusatz einer schon fertigen Lösung bedeutend rascher vor sich geht, als ohne Impfung. Aber es zeigte sich auch, daß hierdurch die Farbe der Lösung hier und da eine Einbuße erleidet. Versetzt man z. B. eine sogenannte Zsigmondy-Lösung (0,0078 g Gold und 4 ccm 1/5 n Pottasche) mit 5 Tropfen einer schon fertigen Zsigmondy-Lösung, so wurde die Lösung meist nicht rot, sondern in der Wärme stahlblau; in der Kälte resultierte eine tiefrote Färbung. Die folgende Tabelle gibt hierüber Aufschluß.

I. Zsigmondy-Lösung:

		Ohne Impfung	Mit Impfung
0,0078 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm 1/5 n K_2CO_3	in der Wärme	purpurrot, mit Oberflächenschimmer	stahlblau, mit Oberflächenschimmer (rascher)
0,0078 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm 1/5 n K_2CO_3, 1/2 ccm H·COH, 35 Proz.	in der Kälte	tiefrot	tief rotviolett (rascher)
0,0078 g Au, 125 ccm Wasser, ohne K_2CO_3, 1/2 ccm H·COH, 35 Proz.	in der Wärme	violett	rubinrot

II. Konzentriertere Lösung:

0,00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $^{1}/_{5}$ n K_2CO_3	in der Wärme	tiefviolett, mit Oberflächenschimmer	violett, mit Oberflächenschimmer (sehr rasch, aber bald. Abscheidung)
0,00868 g Au, 125 ccm Wasser, 4 ccm $^{1}/_{5}$ n K_2CO_3, $^{1}/_{2}$ ccm H·COH, 35 Proz.	in der Kälte	blau	rubinrot

Alkohol an Stelle von Formaldehyd:

0,0078 g Au, 125 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol	in der Wärme	grünblau	tiefviolett (bedeutend rascher)
0,00868 g Au, 125 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol	in der Wärme	tiefviolett, mit Oberflächenschimmer	tiefviolett (bedeutend rascher).

b) Die Bildung kolloider Goldlösung mittels Aethylalkohol und Methylalkohol (136)

Aethylalkohol läßt sich, wie Vanino fand, als Kolloidator in Anwendung bringen. Absoluter Alkohol wirkt nicht auf Goldchlorid ein; gießt man jedoch z. B. eine alkoholische Goldlösung in Wasser, so erfolgt die Bildung eines Goldhydrosols in den verschiedenartigsten Farbennuancen. Die Untersuchung hat ferner ergeben, daß zum Gelingen der Reaktion der eine Umstand von Bedeutung ist, daß Goldchlorid vorliegt; Goldchloridnatrium reagiert nur in ganz verdünnten Lösungen, in konzentrierten Lösungen bleibt die Reaktion aus. Daß im übrigen Goldchlornatrium sich gegen Reduktionsmittel anders verhält als das Goldchlorid, tritt hier nicht zum ersten Male in Erscheinung. Schon bei der Bestimmung des Goldes mit Wasserstoffdioxyd bei Gegenwart starker Basen habe ich die Beobachtung gemacht, daß man mit Goldchlornatrium nicht den gewünschten Erfolg erzielt. Aehnlich verhält sich die Oxalsäure. — Will man zu einem blauen bezw. violettfarbenen Hydrosol gelangen, so nimmt man z. B. 5 ccm einer Goldlösung von 0,1921 Proz. Goldgehalt, mischt mit 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol und erhitzt die Lösung auf dem Drahtnetz.

„Nach ungefähr 15 Minuten tritt eine intensive blaue bezw. violette Farbe auf. Im auffallenden Lichte zeigte die Flüssigkeit einen kupfer-

farbenen Oberflächenschimmer. Mittels des Pukal'schen Tonfilters konnte der Flüssigkeit die färbende Substanz entzogen werden. Nimmt man nun 3 ccm genannter Goldlösung zu 150 ccm Wasser und 10 ccm absolutem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit meist zunächst rosafarben. Später entsteht eine tiefblaue bez. violette Färbung und plötzlich tritt merkwürdigerweise nach längerem Erhitzen bei etwa 94° ein Farbenumschlag in rot ein. Entfernt man die Flüssigkeit nach dem erwähnten Farbenumschlag von der Flamme, so erhält man eine schön rubinrot gefärbte Flüssigkeit ohne Oberflächenschimmer, erhitzt man jedoch noch längere Zeit, so tritt ein kupferfarbener Oberflächenschimmer auf. Die Lösung ist sehr beständig gegen hohe Temperatur; durch Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in violett um, ebenso mit Natronlauge, gegen Ammoniak zeigt sie sich widerstandsfähig.

Erwärmt man nun 2 ccm, 0,003842 g Gold enthaltend, so tritt auch hier zunächst eine Blaufärbung ein, welche in rot umschlägt. Auch diese Lösung ist von großer Haltbarkeit. Führt man endlich diese Reaktion mit 3 Tropfen der Goldlösung aus, so tritt ebenfalls noch eine deutliche Rotfärbung ein.

Es schien vor allem auch wichtig, den Nachweis zu führen, ob der Alkohol in der Kälte befähigt ist, mit Gold Hydrosole zu bilden, und es war mir daran gelegen, zu konstatieren, ob bei Anwendung von größeren Mengen Alkohol wesentliche Farbenunterschiede eintreten.

Nimmt man nun die Reaktion in der Kälte vor, so vollzieht sich dieselbe sehr langsam. Die drei verdünnteren Lösungen mit 3 Tropfen, 2 ccm bezw. 3 ccm waren in etwa 15 Stunden gefärbt, die zwei konzentrierteren färbten sich dagegen erst nach 15 Stunden. Nach 24 Stunden ergab sich folgendes Bild:

Goldchlorid	Wasser	Alkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	10 ccm	blau mit Oberflächenschimmer
5 „	150 „	10 „	violett bezw. lila
3 „	150 „	10 „	lila
2 „	150 „	10 „	himbeerrot
3 Tropfen	150 „	10 „	rosa

Verwendet man nun statt 10 ccm 20 ccm Alkohol, so zeigt sich folgende Farbenskala (die Versuche wurden in der Wärme ausgeführt):

Goldchlorid	Wasser	Alkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	20 ccm	blau mit Oberflächenschimmer
5 „	150 „	20 „	(anfänglich rosa, später blau, nach etwa 11 Minuten trat hier und da plötzliche Rotfärbung ein mit Oberflächenschimmer)
3 „	150 „	20 „	ähnliche Erscheinungen wie oben
2 „	150 „	20 „	rot
3 Tropfen	150 „	20 „	rosa

Etwas abweichende Erscheinungen ergeben sich bei der Behandlung der verdünnten Goldlösungen bei Wasserbadtemperatur. Im allgemeinen zeigte sich, daß bei konzentrierteren Lösungen nicht immer die gleichen Farbenreaktionen auftreten. So erscheint z. B. die Farbe bei 10 ccm hie und da grün, manchmal violett bezw. blau. Unter den vielen Versuchen ist beim Aethylalkohol fast nie der merkwürdige Umschlag in rubinrot bei 3 ccm ausgeblieben: faßt immer tritt der plötzlich erwähnte Farbenumschlag ein, und man erhält meist eine prächtig rubinrot gefärbte Flüssigkeit. Die verdünnteren Lösungen zeichnen sich durch große Haltbarkeit aus, die konzentrierteren Lösungen setzen ab und verfärben sich. Einfaches Schütteln stellt die ursprüngliche Farbe wieder her."

Auch mit Methylalkohol können derartige kolloide Lösungen erhalten werden.

„Die Herstellung erfolgt in der gleichen Weise wie beim Aethylalkohol. Das Resultat war folgendes:

Goldchlorid	Wasser	Methylalkohol	Farbe
10 ccm	150 ccm	10 ccm	grün bezw. stahlblau
5 „	150 „	10 „	blau
3 „	150 „	10 „	lila bezw. violett
2 „	150 „	10 „	lila bezw. violett
3 Tropfen	150 „	10 „	rosa

Ein zweiter Versuch ergab bei 5 ccm und 3 ccm die gleichen Resultate, ebenfalls bei 2 Tropfen, bei 10 ccm eine dunkelgrüne Färbung von großer Beständigkeit, bei 2 ccm eine schwache lilae Farbe, welche in rot überging."

8. *Die Azetylen-Aethyläthermethode von Blake (116)*

Blake fand (116), daß eine konzentrierte rote Goldlösung durch Eingießen einer ätherischen Goldchloridlösung in ätherhaltiges mit Azetylen gesättigtes Wasser bereitet werden kann. Die erhaltene granatfarbige kolloide Goldlösung ist sehr stabil.

9. *Die erste Zsigmondy'sche Methode*
(Die Formolmethode, 78)

Zsigmondy's erste Vorschrift (1898) über diese Methode ist die folgende:

„25 ccm einer Lösung von 0,6 g Goldchloridchlorwasserstoff im Liter (ich verwendete das kristallisierte Goldchlorid, welches beim Eindampfen einer Lösung von Gold in Königswasser hinterbleibt) werden mit 100—150 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 2—4 ccm[37]) einer 0,2 normalen Lösung von Kaliumkarbonat oder Kaliumbikarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt.

Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flüssigkeit von der Flamme und fügt partienweise, aber ziemlich schnell, 4 ccm einer Lösung von einem Teile frisch destilliertem Formaldehyd[38]) in hundert Teilen Wasser zu kochend heißer Goldlösung unter lebhaftem Umrühren der Flüssigkeit.

Kurze Zeit darauf wird man ein Dunkelwerden der ursprünglich farblosen Flüssigkeit bemerken oder, bei günstigen Versuchsbedingungen das vorübergehende Auftreten einer prächtig hellroten Farbe, die den Beginn der nach wenigen Sekunden beendigten Reaktion andeutet; die Flüssigkeit erscheint schließlich in der ganzen Masse mehr oder weniger tiefrot gefärbt und kann hierauf gekocht oder monatelang stehen gelassen werden, ohne sich im mindesten zu verändern.

Aber nicht immer erhält man rein hochrote oder karminrote, vollkommen ungetrübte Flüssigkeiten; gewöhnlich erscheint die Farbe etwas dunkler purpurn, häufig violett oder blauschwarz und im auffallenden Lichte stark getrübt.

Will man rein rote Lösungen erhalten, so hat man viele Umstände zu beachten: Verwendet man statt des verdünnten Formaldehyds konzentrierten und fügt ihn in der Kälte zu, so erhält man statt der roten Lösungen häufig blaue; kocht man die verdünnte Goldsolution zu lange, so daß der Ueberschuß der Kohlensäure entweicht, und fügt dann, wie vorgeschrieben, verdünnten Formaldehyd

[37]) Die Menge des Alkalizusatzes und der Verdünnungsgrad richtet sich nach der Beschaffenheit des destillierten Wassers. Erhält man bei einer Operation schwarzviolette Färbungen statt der roten, so ist stärker zu verdünnen und mehr Alkali zu nehmen. Gewöhnlich habe ich mit 100 ccm Wasser und 3 ccm Kaliumkarbonatlösung gearbeitet.

[38]) Es wurden nur die zwischen 97 und 100° übergehenden Teile aufgefangen und nachher verwendet. Zuweilen ist es nötig, obige Lösung noch auf das Drei- bis Vierfache zu verdünnen.

hinzu, so wird die Flüssigkeit meist trübe, violettrot. Aehnliches kann man auch beobachten, wenn man zuerst Formaldehyd und dann das Kaliumkarbonat zur heißen Lösung hinzufügt.

Die größte Aufmerksamkeit muß der Reinheit des destillierten Wassers zugewendet werden; die meisten meiner anfänglichen Mißerfolge waren auf die geringfügigen Verunreinigungen des käuflichen destillierten Wassers zurückzuführen; so genügten Spuren von Erdalkaliphosphaten im Wasser, um jeden Versuch, rote Lösungen zu erhalten, vergeblich zu machen.. Die reinsten roten Farben erhielt ich dagegen mit Wasser, welches nochmals destilliert und in einem Silberkühler kondensiert worden war.

Mischt man den Formaldehyd schnell mit der Goldlösung, so erhält man auch häufig blauviolette, stark getrübte Lösungen. Dies ist wohl der Grund, warum ich mit größeren Flüssigkeitsmengen (zwei bis drei Liter) operierend, trotz genauer Einhaltung aller sonstigen Vorsichtsmaßregeln keine schön roten Lösungen erhalten konnte.

Arbeitet man aber mit kleineren Flüssigkeitsmengen, so kann man bei genauer Befolgung meiner Vorschrift leicht schöne rote Lösungen erhalten, die dann durch Dialyse weiter gereinigt werden können.

Da die nach obiger Vorschrift bereitete Goldlösung sehr verdünnt ist (sie enthält ungefähr 5 mg Gold in 100 ccm), so interessierte es mich zunächst, sie weiter zu konzentrieren.

Dies konnte durch bloßes Einkochen nur bis zu einem gewissen Grade geschehen; bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens ließ sie sich unverändert einkochen, beim weiteren Konzentrieren aber wurde sie schwarzviolett und ließ das Gold als schwarzes Pulver fallen. Die Ursache davon ist jedenfalls in der Anhäufung der bei der Reaktion gebildeten Salze zu suchen, die, wie fast alle Salze, fällend auf das kolloid gelöste Gold einwirken.

Um die Lösungen unverändert weiter zu konzentrieren, mußten sie gleichzeitig gereinigt werden und das geschah durch Dialyse.

Durch öfteres Wiederholen ein und derselben Operation konnte ich leicht größere Lösungsmengen herstellen, die dann zu je zwei bis drei Liter der Dialyse unter gleichzeitiger Konzentration unterworfen wurden. Als Dialysator wurde eine etwa acht Liter fassende Glasschale verwendet, die über die Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt war und über deren Rand die benetzte Pergamentmembran so gelegt wurde, daß sie einen auf der Wasseroberfläche liegenden Sack bildete.

In den so gebildeten Sack aus Pergament wurde die verdünnte Goldlösung geschüttet und das ganze offen an einem 40—50° warmen Orte aufgestellt.

Auf diese Weise gelang es mir, die Goldlösung in wenigen Tagen auf den zehnten bis zwanzigsten Teil ihres ursprünglichen Volumens einzuengen, ohne daß sie Neigung zeigte, sich zu zersetzen.

In dem Maße, in welchem die Konzentration zunimmt, wird die Lösung intensiver rot; verdünnt man eine Probe mit Wasser, so erhält man wieder die ursprüngliche Farbe.

Es ist interessant, beim Einengen zu beobachten, wie die verdunstende Lösung auf der Pergamentmembran schöne Ringe metallisch glänzenden Goldes zurückläßt, die, über verdampfendes Quecksilber gehalten, dieses stellenweise unter Amalgambildung aufnehmen.

Es war nicht schwer, im Dialysator Flüssigkeiten zu bekommen, die 0,12 Proz. kolloides Gold enthielten; weiter konnten die Lösungen nach diesem beschleunigten Verfahren nicht konzentriert werden, da das Gold beim fortgesetzten Einengen sich am Rande der Flüssigkeit abschied in dem Maße, als das Lösungsmittel verdampfte."

Später (1901) hat er genauere Angaben gemacht, nach denen es leicht gelingt, in kurzer Zeit große Mengen hochroter Goldlösung zubereiten.

„120 ccm Wasser, welches durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurde, werden in ein Jenaer Becherglas von 300—500 ccm Inhalt gebracht und zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2,5 ccm einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff (6 g der Kristalle von $AuCl_4H, 3H_2O$ auf 1 Liter mit destilliertem Wasser verdünnt) und 3 bis 3,5 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumkarbonat (0,18 normal) hinzu.

Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken der Flüssigkeit (Glasstäbe aus weichem Glase sind zu vermeiden, solche aus Geräteglas dagegen anwendbar) ziemlich schnell, aber partienweise 3—5 ccm einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (0,3 ccm käuflichen Formals in 100 ccm H_2O) hinzu und erwartet unter Umrühren den meist nach einigen Sekunden, längstens einer Minute erfolgenden Eintritt der Reaktion. Man beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen Sekunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht weiter verändert.

Alle Flüssigkeiten, die zur Herstellung der Goldlösung dienen, lassen sich unverändert aufbewahren. Hat man sie einmal vorrätig,

so wird man bei einiger Uebung in einer Stunde leicht 1—2 Liter Goldlösung und mehr herstellen können."

Eine quantitative Untersuchung über den Reaktionsmechanismus der Formolmethode ist von Vanino und Hartl (154) ausgeführt worden. Sie schreiben darüber:

„Im Verlaufe einiger Arbeiten über die Darstellung kolloidaler Goldlösungen war häufig die Notwendigkeit aufgetreten, quantitative Goldbestimmungen auszuführen. Dieses bot nun Veranlassung, eine früher veröffentlichte Untersuchung[39]) über die quantitativen Verhältnisse bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen auch auf das Gold auszudehnen.

Bekannt ist, daß bei der Wechselwirkung zwischen Silbernitrat und Formaldehyd ein verschiedenes Untersuchungsergebnis resultiert, je nachdem man die Reaktion bei Gegenwart von mehr oder weniger Natronlauge vornimmt.

Arbeitet man z. B. nach folgendem Formelbild:

$$4\,AgNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Ag_2O + 4\,NaNO_3 + 2\,H_2O \text{ und}$$
$$2\,Ag_2O + 2\,NaOH + 2\,HCOH = 4\,Ag + 2\,HCOONa + 2\,H_2O$$

so scheidet sich das Silber quantitativ ab; nimmt man dagegen weniger Natronlauge, so erfolgt die Abscheidung des Silbers nur teilweise; experimentiert man endlich mit stark konzentrierter Lauge im Ueberschuß und viel Formaldehyd, so entwickelt sich Wasserstoff.

Diese Untersuchung wurde nun in gleicher Weise beim Gold durchgeführt und sollen die dabei gemachten Beobachtungen im folgenden mitgeteilt werden.

Daß Goldchlorid durch Formaldehyd bei Gegenwart von starken Basen prompt reduziert wird, ist schon längere Zeit bekannt[40]); inwieweit aber bei dieser Reaktion die Base eine Rolle spielt, ist bis jetzt noch nicht ermittelt worden. Zur Analyse lag ein Präparat vor, welches nach Analyse die Formel

$$AuCl_3 \cdot ClH \cdot 2\,H_2O$$

hatte. Die Abscheidung des Goldes erfolgte nun, wie wir konstatierten, quantitativ, wenn man Formaldehyd und Natronlauge im Verhältnis folgender Gleichung anwendet:

$$2\,AuCl_3 \cdot ClH + 8\,NaOH = Au_2O_3 + 8\,ClNa + 5\,H_2O \text{ und}$$
$$Au_2O_3 + 3\,NaOH + 3\,HCOH = 2\,Au + 3\,HCOONa + 3\,H_2O.$$

---

[39]) Vanino, L., Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 36, 3304 (1903)

[40]) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 31, 1764 (1898)

Man würde also auf zwei Atome Gold 11 Moleküle Natronlauge brauchen, wovon zwei zur Neutralisation der Salzsäure nötig sind. Besser neutralisiert man aber die freie Salzsäure der Goldchloridchlorwasserstoffsäure nicht mit der eben berechneten Menge Natronlauge, sondern bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, da auch das Goldchlorid allein noch sauer reagiert und deshalb ein Teil der zum Ausfällen nötigen Natronlauge zum Neutralisieren des Goldchlorids aufgebracht würde. Nach vollständiger Neutralisation setzt man dann Goldchlorid und Natronlauge im Sinne folgender Gleichung zu:

$$2\,AuCl_3 \cdot ClNa + 9\,NaOH + 3\,HCOH$$
$$= 2\,Au + 3\,HCOONa + 8\,ClNa + 6\,H_2O$$

Den Gehalt der betreffenden Goldchloridlösung an metallischem Gold bzw. an Goldchlorid hatten wir zuerst mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge festgestellt. Während und nach der Fällung muß die Flüssigkeit stark umgerührt werden, da sonst etwas Gold mit blauer Farbe kolloid bleibt; dabei vermeide man aber möglichst jede Reibung mit dem Glasstab an der Gefäßwandung, weil sich an all diesen Stellen das Gold als äußerst zarter Spiegel abscheidet und auch nach der Auflösung in Königswasser und Wiederausfällen mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge nicht mehr zu filtrierbaren Massen zusammengeht. Der Niederschlag wurde auf Goochtiegel filtriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und bei 105° getrocknet.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. Bei der Neutralisation mit nur berechneten Mengen NaOH
20 ccm Goldchloridlösung ergaben
0,0378 g Au statt 0,0382 g Au = 99,24 Proz.

II. Bei vollständiger Neutralisation und nachherigem Zusatz von 9 NaOH auf 2 $AuCl_3$
20 ccm Goldchloridlösung ergaben
0,0887 g Au statt 0,0889 g Au = 99,76 Proz.
50 ccm Goldchloridlösung ergaben
0,1773 g Au statt 0,1775 g Au = 99,88 Proz.
20 ccm Goldchloridlösung ergaben
0,0912 g Au statt 0,0916 g Au = 99,57 Proz.

Das Filtrat war vollkommen farblos und gab mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge keinerlei Färbung oder Niederschlag mehr.

Wendet man nun aber nur soviel Natronlauge an, als der Gleichung

$$2\,AuCl_3 \cdot ClH + 2\,NaOH = 2\,AuCl_3 \cdot ClNa + 2\,H_2O \text{ und}$$
$$2AuCl_3 \cdot ClNa + 6NaOH + 3HCOH = 2Au + 3HCOOH + 8ClNa + 3H_2O$$

entspricht, also im ganzen 8 Mol. NaOH auf $2 AuCl_3$, so erfolgt die Abscheidung des Goldes nicht quantitativ, wie die Gleichung erwarten ließe, sondern es bleibt ein beträchtlicher Teil gelöst. Der Unterschied zwischen der Neutralisation mit nur berechneten Mengen Natronlauge und vollständiger Neutralisation tritt hier noch deutlicher zutage. Es ergaben nämlich die Analysen, unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, folgendes Resultat:

I. Bei der Neutralisation mit 2 NaOH

aus 20 ccm Goldchloridlösung

0,0234 g Au statt 0,03672 g Au = 63,72 Proz.

aus 20 ccm Goldchloridlösung

0,0232 g Au statt 0,03672 g Au = 63,18 Proz.

aus 20 ccm Goldchloridlösung

0,0232 g Au statt 0,03672 g Au = 63,18 Proz.

II. Bei vollständiger Neutralisation und nachheriger Zugabe von 6 NaOH

aus 50 ccm Goldchloridlösung

0,1165 g Au statt 0,1775 g Au = 65,63 Proz.

aus 20 ccm Goldchloridlösung

0,0470 g Au statt 0,0710 g Au = 66,19 Proz.

aus 20 ccm Goldchloridlösung

0,0471 g Au statt 0,0710 g Au = 66,33 Proz.

Das Filtrat wurde mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge nochmals ausgefällt und zur Wägung gebracht; es ergab einen Goldgehalt von 0,0233 g statt 0,0240 g bzw. 0,0235 g statt 0,0240 g. Beim Arbeiten in der Wärme ergab sich zwar eine gesteigerte Ausfällung des Goldes, aber quantitativ konnte es auch hier nicht niedergeschlagen werden. Wir fanden nach zweistündigem Erwärmen

0,0711 g Au statt 0,0766 g Au = 92,81 Proz.

0,0708 g Au statt 0,0766 g Au = 92,42 Proz.

beide Male bei vollkommener vorhergehender Neutralisation.

Während demnach in diesen beiden Fällen eine Analogie mit dem Silber konstatiert werden konnte, versagte die Reaktion mit starkem Ueberschuß von Formaldehyd und Natronlauge bei Goldchlorid vollständig. Wir konnten hier unter keiner Bedingung eine Entwicklung von Wasserstoff nachweisen, wie sie nicht nur beim Silber, sondern auch beim Kupferoxydul prompt eintritt.

An dieser Stelle sei noch folgende Beobachtung mitgeteilt. Verwendet man nämlich ein Kalium- oder Natriumhydroxyd, das zur Ent-

fernung der Pottasche mit Alkohol gereinigt wurde, so konnte nur in einem einzigen Falle eine minimale Ausfällung erhalten werden, während in allen übrigen Fällen prächtig gefärbte Kolloidlösungen erhalten wurden in Tiefgrün, Tiefviolett, Indigoblau bis zur schönsten Permanganatfarbe. Bei der einzigen Ausfällung ergab das Filtrat bei gelindem Erwärmen eine tiefblaue Kolloidlösung. Es zeigt sich also auch hier, daß der Alkohol die Ausfällung des Goldes verhindert, dagegen ein ausgezeichneter Kolloidator ist."

10. Die Methode von Küspert (102, 103, 104)

„Zur Darstellung der Lösung versetzt man einige Kubikzentimeter dicken, farblosen Wasserglases mit so viel Formalin (Formaldehydum solutum), daß eben keine Trübung bestehen bleibt. (Ein Ueberschuß ruft einen weißen Niederschlag hervor, der mit Wasser oder besser mit Wasserglas zu beseitigen ist.) Dann wird etwas Silbernitratlösung zugegeben. Die hierbei auftretende gelbliche Trübung (Silbersilikat) verschwindet sehr rasch und macht, bei wenig Silberlösung, einer dunkelgrünen, bald undurchsichtig werdenden Färbung Platz; mehr Silbernitrat ruft rotbraune Töne hervor, wobei die Flüssigkeit alle Farben von Gelbbraun über Rotbraun nach einem tiefen Dunkelrotbraun durchläuft, bis sie schließlich ganz undurchsichtig ist.

Diese Lösungen sind sehr beständig und lassen sich beliebig verdünnen.

Wenn man bedenkt, daß bei der Umsetzung der Elektrolyte Natriumnitrat entsteht, so folgt aus dieser Beständigkeit, daß die Schutzwirkung des Wasserglases — nach Zsigmondy gegenüber dem roten Goldkolloid gleich Null — hier recht ausgiebig ist.

Gegen starke Salzsäure, Chlorkalium, Natronlauge und Schwefelwasserstoff sind die konzentrierten, grünen, braunen und roten Silberlösungen gleich unbeständig, indem Silber bzw. Schwefelsilber pulverig abgeschieden wird.

Verdünnte Lösungen werden mit abnehmender Konzentration des Kolloids immer beständiger gegen jene Reagenzien.

Während farbloses Wasserglas Lösungen gibt, deren Farben klar, ja zum Teil feurig sind, erzielt man mit gelbem, eisenhaltigem Silikat nur schmutziggrünes bzw. kaffeebraunes Kolloid von trübem Aussehen und geringerer Haltbarkeit.

In einer zweiten Mitteilung hat Küspert genauere Beobachtungen über diese Erscheinung gemacht.

Er schreibt darüber (103) folgendes:

„Bei Verwendung einer im Verhältnis 1:10 mit gewöhnlichem Wasser verdünnten braunen Wasserglaslösung jedoch hindern die vorhandenen Verunreinigungen die Bildung klarer Solutionen von braunroter oder braungelber Farbe durchaus nicht.

Dagegen ist zutretender Staub und insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser von entschiedenem Einfluß. Sobald diese mit wasserunlöslichen Stoffen behaftet, angeätzt oder sonstwie oberflächlich verändert sind, setzt sich an den betreffenden Stellen festhaftendes, pulvriges Silber von schwarzer Farbe ab. Daher vermeidet man am besten die Anwendung alter Glasgefäße. Es scheinen hierbei Wirkungen ähnlicher Art in Betracht zu kommen wie bei der Ausscheidung gelöster Gase oder bei den bekannten Kristallisationsvorgängen an rauhen Flächen.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen, welche zur Bildung der kolloiden Silberlösungen führen, hängt außer von der Konzentration des Reduktionsmittels (Formalin, verdünnt im Verhältnis 1:60) noch ab von der Einwirkung des Lichtes und selbstverständlich von der Temperatur.

Dies wird aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Bei diesen Versuchen hatte man gebrauchte Gläser angewendet, welcher Umstand zur Sedimentation führte, so daß nur ein kleiner Teil Silber kolloid gelöst blieb; die Hauptmenge haftete den Gefäßwänden an. Während bei gewöhnlicher Temperatur für die angegebenen Konzentrationen des Formalins die Reaktion auch nach 3 Stunden noch nicht beendet ist, ist dies bei 46° mit 10 ccm Formalin (1:60) nach 30 Minuten, mit 8 ccm nach 40 Minuten und mit 6 ccm nach 65 Minuten der Fall.

Für die Temperatur von 85° stellen sich die Verhältnisse wie folgt.

Zwischen den bei 46 und 85° reduzierten Silberlösungen besteht insofern ein Unterschied, als die letzteren, honigbraun gefärbt, beim Verdünnen rein goldgelb werden, während die ersteren, deren Farbe schön rotbraun ist, ein rotstichiges Gelb liefern. Die Färbekraft des Silbers wurde, da ein Kolorimeter nicht zur Verfügung stand, annähernd bestimmt durch Prüfung der sukzessive verdünnten Lösungen in zwei gleichgroßen Filterwägegläschen in 4 cm hoher Schicht, wobei sich ergab, daß 0,0675 mg Silber eben noch im Liter sichtbar waren.

Tabelle 8. Einwirkung des Lichtes bei Zimmertemperatur

Lösungen: 1 ccm $^{n}/_{10}$ $AgNO_3$ 25 ccm Wasserglas (1:10) und	nach 1 Stunde		nach $1^1/_2$ Stunde		nach 3 Stunden		nach 20 Stunden	
	Dunkelheit	Tageslicht	Dunkelheit	Tageslicht	Dunkelheit	Tageslicht	Dunkelheit	Tageslicht
22 ccm Wasser, 2 ccm Formalin (1:60)	—	—	—	—	—	?	gelbbraun	braun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	—	—	—	—	—	2—3 ccm	3—4 ccm
20 ccm Wasser, 4 ccm Formalin (1:60)	—	—	—	gelblich	gelblich	bräunl.-gelb	braun	dunkel-braun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	—	—	—	—	—	50 ccm	100 ccm
18 ccm Wasser, 6 ccm Formalin (1:60)	—	—	gelblich	bräunlich	bräunlich	gelb-braun	schwarz m. Sediment	schwarz m. Sediment
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	—	—	—	—	—	100 ccm	200 ccm
16 ccm Wasser, 8 ccm Formalin (1:60)	—	—	bräunlich-gelb	gelb-braun	schwach braun	braun	schwarz m. Sediment	schwarz m. Sediment
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	—	—	—	—	—	100 ccm	200 ccm
14 ccm Wasser, 10 ccm Formalin (1:60)	—	schwach gelbbraun	hellbraun	braun	braun	sattbraun	schwarz m. Sediment	schwarz m. Sediment
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	—	—	—	—	—	125 ccm	200 ccm

Tabelle 9. Einfluß der Temperatur: 46° und 85°

Lösungen: 1 ccm n/10 $AgNO_3$ 25 ccm Wasserglas (1:10) und	nach 5 Minuten		nach 25 Minuten		nach 50 Minuten	
	46°	85°	46°	85°	46°	85°
22 ccm Wasser, 2 ccm Formalin	—	weingelb (reduz. Ag 0,41 Proz.)	bräunlich-weingelb	dunkelbraun	rotbraun	dunkelbraun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	5 ccm	10 ccm	1600 ccm	100 ccm	1600 ccm
20 ccm Wasser, 4 ccm Formalin	—	rotbraun (reduz. Ag 8,33 Proz.)	hellrotbraun	dunkelbraun	dunkel-rotbraun	dunkelbraun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	100 ccm	50 ccm	1600 ccm	200 ccm	1600 ccm
18 ccm Wasser, 6 ccm Formalin	weingelb	dunkelbraun (reduz. Ag 16,66 Proz.)	braun	dunkelbraun	dunkel-rotbraun	dunkelbraun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	200 ccm	200 ccm	1600 ccm	800 ccm	1600 ccm
16 ccm Wasser, 8 ccm Formalin	bräunlich-gelb	dunkelbraun (reduz. Ag 100 Proz.)	sattbraun	dunkelbraun	dunkel-rotbraun	dunkelbraun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	1600 ccm	400 ccm	1600 ccm	1600 ccm	1600 ccm
14 ccm Wasser, 10 ccm Formalin	hellgelb-braun	dunkelbraun (reduz. Ag 100 Proz.)	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkel-rotbraun	dunkelbraun
0,5 ccm dieser Lösung wurden farblos mit ccm Wasser	—	1600 ccm	800 ccm	1600 ccm	1600 ccm	1600 ccm

Diese Zahl wurde zur Bestimmung des Reduktionsgrades verwendet. Ob sich die Methode für quantitative kolorimetrische Bestimmungen des Silbers eignet, müssen erst noch eingehendere Untersuchungen lehren, bei deren Kontrolle vielleicht das von Vanino[41]) angegebene Verfahren zur Isolation kolloider Körner aus Lösungen mittels Bariumsulfat dienen kann.

Weitere Versuche mit größeren Silbermengen haben immer rotbraune Lösungen ergeben, deren Beständigkeit nichts zu wünschen übrig läßt.

Sucht man jedoch durch freiwilliges Eindunsten dünnerer Lösungen zu größeren Konzentrationen zu gelangen, so tritt meist eine Zersetzung ein derart, daß die Flüssigkeiten schwarz werden. Die Quantitäten abgesetzten schwarzen Silbers sind aber äußerst gering, die Hauptmenge bleibt dauernd suspendiert; schließlich gerinnt das Ganze zu einer zitternden, glänzend schwarzen, wasserunlöslichen Gallerte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade beobachtet man dieselbe Erscheinung. Aus stärkeren Lösungen (0,0216 Proz. Silber z. B.) entstanden, ohne Farbenumschlag in Schwarz, gleichfalls in Wasser nicht lösliche Gele."

11. Die Methode von Castoro (127)

a) Herstellung von Goldsol

„Das Sol des Goldes wird durch Zusatz von ganz wenig Akrolein zu einer heißen und ganz schwach alkalisch gemachten Goldchloridlösung erhalten, die man in verschiedener Verdünnung anwenden kann. Die Reduktion findet unter Bildung des Goldsoles statt, und das flüssige Sol tritt mit verschiedener Färbung auf, je nach dem Verdünnungsgrad der Lösung und je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Diese kolloiden Goldlösungen zeigen himmelblaue (bleu marine), amethistfarbene, violette, rosa und purpurrote Farbe.

Am besten erhält man das flüssig purpurrote Sol auf folgende Weise:

½ Liter einer wässerigen Goldchloridlösung, die im Liter 1 g Goldchlorwasserstoffsäure enthält, wird zum Sieden gebracht, mit einigen Tropfen Kaliumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemacht, nach dem Aufkochen von der Flamme entfernt und mit 2 ccm Alkolein[42]) unter Umrühren versetzt. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter Auftreten einer prächtig hellroten Farbe, die immer tiefer bis purpur-

---

[41]) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 35, 662 und 663 (1902)

[42]) Die von Kahlbaum bezogene Akroleinlösung enthält 33 Proz. Akrolein.

rot wird. Diese Farbe ist sehr beständig und wird sogar bei weiterem Kochen von 15—20 Minuten nicht verändert, die Lösung setzt dabei keinen Niederschlag ab, jedoch erscheint sie dabei immer undurchsichtiger. — In Röhrchen von zirka 2 mm Durchmesser ist diese Flüssigkeit im durchfallenden Lichte ganz klar und durchsichtig, und im auffallenden Lichte undurchsichtig und fluoreszierend.

Arbeitet man mit sehr stark verdünnten Lösungen, wie sie Zsigmondy angewendet hat, so tritt häufig violette Färbung ein; sie geht manchmal in Rot über, wenn man noch ein wenig Kaliumkarbonat und Akrolein zusetzt und dann wiederholt aufkocht. Man erhält aber auch bei sehr starker Verdünnung sofort hochrote Lösungen, wenn man in folgender Weise arbeitet:

60 ccm einer Lösung von 1 g Goldchloridwasserstoffsäure im Liter werden mit 240 ccm Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Kaliumkarbonatlösung versetzt und zum Kochen erhitzt. Nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme, setzt 1/2 ccm Akrolein zu und läßt wieder 2—3 Minuten kochen. Die Reaktion tritt sofort ein, indem die Flüssigkeit sich anfangs blauviolett und nach einigen Sekunden rubinrot färbt.

Ich erwähne noch, daß ich für meine Versuche reines destilliertes Wasser und Gefäße von Jenaer Glas verwendet habe, die vorher mit kochendem Wasser behandelt worden waren. Befolgt man nicht die gegebene Vorschrift, so ist man nicht sicher, gute Resultate zu erhalten.

So tritt z. B. in saurer Lösung die Reaktion fast nie ein; in neutralen Lösungen erhält man nur violette Farben.

In ganz verdünnten neutralen Lösungen ist es mir gelungen, einen Goldspiegel zu erhalten.

50 ccm einer Lösung von 1 g $AuCl_4H$ im Liter werden auf 300 ccm gebracht und mit drei Tropfen einer Kaliumkarbonatlösung genau neutralisiert. Die Lösung läßt man zunächst 5—10 Minuten lang kochen. Nach Entfernung der Flamme wird die ganz heiße Flüssigkeit mit 5—10 ccm einer Lösung von 1 Teil Akrolein in 9 Teilen 60prozentigem Alkohol versetzt. Auch bei lebhaftem Umrühren tritt keine Reaktion ein, nach längerem Kochen färbt sich die Flüssigkeit blauviolett, während ein sehr schön gelbglänzender Goldspiegel am Boden des Gefäßes sich bildet.

Statt roter Lösungen habe ich violette von kolloidem Gold erhalten, wenn die Lösung erst nach dem Zusatz von Akrolein alkalisch gemacht wird.

. Die so erhaltenen Lösungen stimmen im Aussehen und Verhalten vollkommen mit denjenigen von Faraday[48]), Zsigmondy und Bredig überein. Ihre kolloide Natur wurde durch Dialyse im Pergamentschlauch, durch Elektrolyse und Verhalten gegen Quecksilber bewiesen."

b) Herstellung von Platinsol

Die Herstellung des Platinsols wird in analoger Weise ausgeführt.

„500 ccm einer Lösung von 1 g Platinchlorid im Liter werden durch Zusatz einiger Tropfen von Kaliumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemacht und dann zum Sieden gebracht. Nach der Entfernung der Flamme wird die kochende Platinchloridlösung mit 2—4 ccm Akrolein (33 Proz. Lösung) versetzt. Nach einigen Sekunden beginnt die schwach gelbliche Flüssigkeit sich zu entfärben, später wird sie braun und schließlich schwarz. Auch nach längerem Aufkochen setzt diese tiefschwarze Lösung kein metallisches Platin ab. Sie ist in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig.

Das erhaltene Hydrosol filtriert man durch dickes Filtrierpapier, wobei das letztere sich schwarz färbt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag geht beim Auswaschen mit destilliertem Wasser wieder in Lösung. Eine solche konzentrierte Lösung von kolloidem Platin wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und dann der Dialyse im Pergamentschlauch unterworfen. In dem Schlauch findet sich kein Niederschlag von metallischem Platin; man bemerkt nur auf dem Pergamentpapier einige schwarze Punkte ähnlich wie bei der Dialyse der Goldlösungen. Mit der Zeit setzt eine solche konzentrierte Lösung von Platinhydrosol wenig Hydrogel allmählich ab. Das Platinsol scheint in jedem Falle besser haltbar zu sein. Es verhält sich ganz ähnlich wie das des Goldes.

Behufs Darstellung einer verdünnteren Platinlösung setzt man zu 50—60 ccm der oben angegebenen Platinchloridlösung 100—150 ccm Wasser und reduziert mit Akrolein wie angegeben."

c) Herstellung der Hydrosole von Palladium, Osmium und Ruthenium.

Auch die Hydrosole dieser Metalle hat Castoro mit Hilfe von Akrolein als Reduktionsmittel dargestellt. Nähere Angaben darüber werden jedoch nicht mitgeteilt.

---

48) Literaturverz. 36, 37.

12. Die Zuckerreduktionsmethode von Vanino (159, 160)

Eine systematische Untersuchung über das Verhalten der Zuckerarten gegen Goldchloridlösungen ist von Vanino ausgeführt worden. Seine ersten Versuche beziehen sich auf die Saccharose. Er schreibt darüber (159):

„Bezüglich der Reduktion des Goldes durch Zucker besitzen wir nur einige Angaben. So wissen wir, daß die Monosen, insbesondere der Traubenzucker, Gold glatt reduziert, und in Lippmans ausgezeichnetem Werke — die Chemie der Zuckerarten — finden wir, daß Maumené beobachtet hat, daß Rohrzucker beim Kochen Gold in glänzenden Flittern abscheidet und den Zucker zu der Glykonsäure oxydiert. Wie und auf welche Weise sich die Zuckerarten verwenden lassen zur Herstellung kolloider Goldlösungen, darüber existiert keine systematische Untersuchung. Es dürfte daher nicht unnötig erscheinen, diesbezügliche Versuche anzustellen, und ich beginne mit dem wichtigsten Zucker, der Saccharose.

Zur Erledigung dieser Frage benutzte ich das sogenannte gelbe Goldchlorid von der Zusammensetzung $AuCl_3 HCl 2 H_2O$. Ich wählte mit Absicht dieses Salz, weil der Gedanke nahe lag, daß die vorhandene Chlorwasserstoffsäure fördernd auf eine Inversion des Zuckers und hierdurch auf eine Reduktion des Goldes wirkt. Ferner verwendete ich das Goldchloridnatriumchlorid ($AuCl_3 NaCl 2 H_2O$), um zugleich festzustellen, ob schon die durch Hydrolyse entstehende Säure genügt, die gleiche Spaltung des Zuckers hervorzurufen.

Die Arbeiten wurden, was ich gleich bemerken möchte, ausschließlich nur mit zweimal destilliertem und sterilisiertem Wasser ausgeführt; auch die Goldlösungen wurden nur mit auf diese Weise vorbereitetem Wasser hergestellt. Gewöhnliches destilliertes Wasser ist dazu unbrauchbar, da dasselbe oftmals schon eine reduzierende Wirkung ausübt, weshalb eine Goldlösung ev. als Reagens auf organische Substanzen Anwendung finden kann. Alle zur obigen Reaktion verwendeten Gefäße müssen vorher mit sterilisiertem Wasser ausgespült und ausgekocht und bei 100° getrocknet werden.

Bringt man nun 1 ccm einer Goldchloridlösung (0,003176 metallisches Gold enthaltend) in 100 ccm Wasser und 10 ccm einer 10proz. Rohrzuckerlösung und setzt diese Lösung in einem Glase, das mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel oder mit Stopfen oder durch einen sterilisierten, dichten Wattepfropfen verschlossen ist, dem Tageslicht

aus, so tritt nach einiger Zeit eine schwache Färbung der Flüssigkeit auf. Die Lösung wird später intensiver blau und zeigt bei durchfallendem Lichte starken Oberflächenschimmer. Stellt man die Lösung in Eis und läßt das Tageslicht einwirken, so tritt nach langer Zeit eine Blaufärbung ein ohne Oberflächenschimmer.

Säuert man die Lösung an, so scheidet sich nach langem Stehen etwas Gold ab; versetzt man mit etwas Natronlauge (hergestellt aus metallischem Natrium und sterilisiertem Wasser), so erfolgt nach kurzer Zeit Rotfärbung. Eine Goldlösung obiger Zusammensetzung der Einwirkung der Heräus-Quecksilberlampe ausgesetzt, ergab nach etwa einstündiger Belichtung im offenen Gefäß Violettfärbung, im Glasstopfenglas war die Einwirkung viel langsamer, was im übrigen vorauszusehen war. Mit 3 ccm Goldlösung trat nach ungefähr 3/4 Stunden eine Violettfärbung auf, auf der Oberfläche schied sich metallisches Gold ab. Die Quecksilberlampe als Lichtquelle wurde meines Wissens noch nie zur Herstellung derartiger Lösungen benutzt.

Im Dunkeln vollzieht sich die Reaktion äußerst langsam; aber auch hier zeigt sich nach etwa 20 Stunden eine Färbung, wenn man z. B. die Goldlösung im Rohr einschließt, mit Papier umwickelt und im verschlossenen Schrank stehen läßt. Mit Säure versetzt nahm die Lösung eine schwache gelbliche Färbung an, mit Natronlauge Rotfärbung. Ein blinder Versuch blieb bei gleicher Zeitdauer farblos oder zeigte eine kaum sichtbare Gelbfärbung. Nimmt man nun diese Versuche bei höherer Temperatur vor, indem man die erwähnte Mischung aus Goldchlorid, Rohrzucker und Wasser auf dem Drahtnetz erhitzt, so tritt anfänglich keine Reaktion ein, nach einiger Zeit jedoch entsteht eine schwächliche violette Färbung, die meist plötzlich in ein schönes Rot umschlägt. Nimmt man die doppelte Menge Gold, so tritt eine bleibende, violettblaue Färbung mit Oberflächenschimmer ein, bei der dreifachen Menge Gold ergab sich eine ähnliche Reaktion. Versetzt man die aus 0,003176 g hergestellte Goldlösung mit Natronlauge, so tritt Rotfärbung wie in der Kälte auf. Setzt man dagegen etwas Säure hinzu, so tritt, wie vorauszusehen war, ebenfalls Reduktion ein, aber die Abscheidung erfolgt als Gold im gewöhnlichen Zustande. Wasserbadtemperatur geben die mit Natronlauge versetzten und die ohne Alkali die gleichen Erscheinungen, und die mit Säure versetzte Goldlösung zeigte nach einer Stunde nur schwache Gelbfärbung.

Die Versuche wurden mit aus Wasser mittels Alkohol gereinigtem Rohrzucker, mit gewöhnlichem Hutzucker und gereinigtem indischen

Zucker ausgeführt. Hier und da traten in den Farbenreaktionen kleine Abweichungen ein. Durch eine größere Versuchsreihe, welche ich gemeinsam mit Herrn Paul Leidler ausführen werde, werde ich später darauf zurückkommen.

Wenn man nun an Stelle von $AuCl_3HCl$ das Natriumgoldchlorid verwendet, welches unter dem Namen Auri-Natrium chloratum von der Zusammensetzung $AuCl_3NaCl\,2\,H_2O$ offizinell war, so ergeben sich folgende Erscheinungen.

Bringt man 1 ccm einer Lösung von Gold, welche in 175 g Wasser 1 g $AuCl_3NaCl\,2\,H_2O$ enthält, mit 10 ccm einer 10 proz. Rohrzuckerlösung in ein Rohr, stellt dasselbe zugeschmolzen, in Schwarzpapier gewickelt in einen dunklen Raum, so tritt nach einigen Tagen schwache Violettfärbung auf. Im Lichte tritt nach kürzerer Zeit die Färbung ein. Auf dem Wasserbade zeigten die mit Rübenzucker versetzten Lösungen und die mit indischem Zucker hergestellten anfänglich eine violettblaue Farbe, die aus Goldchloridchlorwasserstoffsäure dagegen eine schwärzlich violette Farbe.

Letztere Reaktion trat zuerst auf und nach kurzer Zeit verwandelten sich die Farben in Rot beziehungsweise Rotviolett. Besonders schön färbte sich bei verschiedenen Versuchen die Lösung von Goldchloridchlornatrium mit Rohrzucker. Sie gab eine rote Farbe ohne Oberflächenschimmer, während die mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure Oberflächenschimmer zeigte und die mit mehrmals umkristallisiertem indischen Zucker hergestellte Lösung bei vielen Versuchen kein reines Rot ergab, sondern meist eine rotviolette Farbe.

Ich will auf Grund dieser Beobachtungen keinen Schluß darauf ziehen, wahrscheinlich ist der Farbenunterschied auf eine Beimischung des indischen Rohrzuckers zurückzuführen, die demselben trotz wiederholter Reinigung hartnäckig anhaftet.

Sicher steht durch diese Beobachtungen fest, daß die Saccharose ein geeignetes Agens zur Herstellung kolloider Goldlösungen ist, und ferner ist damit bewiesen, daß schon die durch Hydrolyse aus dem Goldchlorid entstehende Säure genügt, eine Inversion des Zuckers hervorzurufen[44]). Es kann nicht angenommen werden, daß in diesen Fällen

---

[44]) Siehe auch Soxhlet, Journ. f. prakt. Chem. (2) 21, 229 (1880). Gillot, Journ. Chem. Soc. 80, 127 (1901).

eventuell vorhandene Mikroorganismen die Reaktionen veranlassen, da unter den größten Vorsichtsmaßregeln gearbeitet wurde.

Ob die dabei auftretenden Farbenreaktionen sich nicht vielleicht zweckmäßig zum Beweis einer eintretenden Inversion verwenden lassen? Wichtig dabei erscheint mir der eine Umstand, daß diese Reaktionen sich in der Kälte vollziehen, denn in der Wärme können, wenn auch der Rohrzucker keine reduzierenden Eigenschaften besitzt, durch langandauerndes Erhitzen Zersetzungen anderer Art des Zuckers eintreten, die auch eine Reduktion hervorrufen. Schon v. Lippmann macht darauf bei dem Nachweis der Glykose neben Saccharose durch die Fehling'sche Lösung aufmerksam."

Seine weiteren Versuche (von Leidler ausgeführt, 160) mit anderen Zuckerarten sind in folgenden Tabellen verzeichnet.

Zu sämtlichen Versuchen wurde wiederum eine Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure bezw. Goldchloridchlornatrium benutzt, welche in 1 ccm 0,003184 g Au enthielt. Alle Versuche wurden durch einhalbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt.

1. Goldchloridchlorwasserstoffsäure

I. Von dem Hexobiosen wurden Versuche ausgeführt mit Milchzucker und Maltose.

a) Milchzucker

Nach 24stündigem Stehen in der Kälte und im Dunkeln

Tabelle 10

	Neutral	Akalisch	Sauer
100ccmH_2O	—	—	—
10 ccm Milchzucker	—	nach ca. 5 Min. rotviolett, ohne	—
1/2 ccm Au-Lösung	—	Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	—	sofort violett	—
2 ccm Au-Lösung	—	sofort rubinrot, später tief dunkelviolett	—
3 ccm Au-Lösung	—	anfangs rubinrot, später tief blauviolett	—

Bei einhalbstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade

Tabelle 11

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. hellviolett	violett, nach ca. 20 Min. tritt Farbenänderung ein	—
1 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. blauviolett	rubinrot	—
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. tiefblau, mit Oberflächenschimmer	nach einigem Stehen rubinrot	—
3 ccm Au-Lösung	nach ungefähr 10 Min. tief dunkelblau, mit Oberflächenschimmer	sofort tief rubinrot	—

Des weiteren wurden mit Milchzucker noch folgende Versuche angestellt:

Eine Mischung von 100 ccm H_2O, 1 ccm Au-Lösung und 10 ccm Milchzucker wurden, wie seinerzeit der Rohrzucker, der Belichtung mit ultraviolettem Lichte ausgesetzt. Nach ca. 30 Minuten war die Flüssigkeit violett gefärbt, dagegen blieb ein Kontrollversuch unverändert. Dieselbe Mischung wurde in eine Röhre eingeschmolzen und mehrere Tage einerseits dem Lichte ausgesetzt, andererseits im Dunkeln aufbewahrt. Beide zeigten nach einem halben Tage Blaufärbung. Dieselbe Flüssigkeit, im Schießofen auf 130° erhitzt, wurde blaßviolett gefärbt.

b) Maltose

Die Goldlösung wurde immer mit 100 ccm Wasser und 10 ccm Maltoselösung vermischt.

Tabelle 12

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach einer Viertelstunde weinrot	sofort rotviolett	—
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 10 Min. rubinrot	sofort rotviolett	—
2 ccm Au-Lösung	rubinrot, mit Oberflächenschimmer	sofort rotviolett bezw. stahlblau, olivgrün	—
3 ccm Au-Lösung	schön violett, mit starkem Oberflächenschimmer	dunkel rubinrot, spät. Farbenveränderung	—

II. Hexotriosen. Untersucht wurde die Einwirkung von Raffinose auf Goldlösung. Hierbei traten keine schönen Farbenreaktionen ein. In auffallender Weise zeigte sich die Tendenz zur Oberflächenschimmerbildung.

Tabelle 13

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. violett mit Oberflächenschimmer	nach etwa 12 Min. dunkelblauviolett, später dunkelblau	—
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 12 Min. violett, später blauviolett mit Oberflächenschimmer	grünlichblau, später violett	—
2 ccm Au-Lösung	nach ungefähr 12 Min. blauviolett, m. starkem Oberflächenschimmer	nach ungefähr 5 Min. grünlichblau, später violett, mit Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	blauviolett, m. starkem Oberflächenschimmer	stahlblau, später dunkelviolett, mit Oberflächenschimmer	—

III. Polyosen. Reduktionsversuche wurden angestellt mit Zellulose, Stärke, Inulin und Dextrin.

a) Zellulose

Wurde die entsprechend verdünnte Goldlösung mit reinstem sterilisierten Wasser erwärmt, so trat nach etwa 20 Minuten schwache Blaufärbung ein. Hierbei wurde die Watte je nach den Versuchsbedingungen rosa bezw. violett gefärbt. Die saure Lösung wurde in diesem Falle mit verdünnter Schwefelsäure erzielt.

Tabelle 14

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	Watte nach 20 Min. violett gefärbt, Flüssigkeit farblos	Flüssigkeit u. Watte nach 20 Min, blaßrosa, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	Watte nach 20 Min. violett, Flüssigkeit farblos	Flüssigkeit u. Watte nach 15 Min. rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	—	Flüssigkeit u. Watte nach etwa 15 Min. rosarot, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	—	Flüssigkeit u. Watte nach etwa 25 Min. rosa, ohne Oberflächenschimmer	—

b) Stärke

Das Reduktionsvermögen der Stärke wurde an zwei Sorten untersucht, an der gewöhnlichen und an der löslichen Stärke. Die erstere wurde im sterilisierten Wasser suspendiert und diese Suspension nach jedesmaligem kräftigen Umschütteln angewandt. Die sogenannte lösliche Stärke wurde in sterilisiertem Wasser gelöst und mit dem Filtrat wurden die Versuche angestellt. Mit der Suspension der gewöhnlichen Stärke wurden keine schönen Färbungen erzielt, auch trat die Reduktion immer erst nach längerer Zeit ein. Schöner im Farbenton sind die durch lösliche Stärke erzielten Flüssigkeiten. Jedoch auch hier trat die Reduktion erst nach ca. 20 Minuten ein. Zu bemerken ist noch, daß die sauren Lösungen bei diesen beiden Versuchen auch hier mit verdünnter Schwefelsäure erreicht wurden, um eine Spaltung der Stärke durch dieselbe zu erzielen.

Suspendierte Stärke

Tabelle 15

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. schwach rosaviolett	—
1 ccm Au-Lösung	nach ca. 20 Min. rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach ca. 12 Min. schwach rosaviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 17 Min. trübe violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. trübe violett, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach 18 Min. schmutzigviolett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs blaßrosa, später fast farblos, ohne Oberflächenschimmer	—

Lösliche Stärke

Tabelle 16

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	nach ungefähr 10 Min. violett, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach 5 Min. rosa, später blauviolett, ohne Oberflächenschimmer	mit schwachem Stich i. Violette, m. Oberflächenschimmer
1 ccm Au-Lösung	nach längerer Zeit violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. rosa, später violett, ohne Oberflächenschimmer	schwach rotviolett, mit Oberflächenschimmer
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. blau, später tief stahlblau, mit Oberflächenschimmer	anfangs violett, nach 10 Min. rubinrot, mit Oberflächenschimmer	schwach rosa, m. Oberflächenschimmer
3 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. blau, später tiefblau, mit starkem Oberflächenschimmer	nach 5 Min. rubinrot, später Auftreten von Oberflächenschimmer	—

c) Inulin

Die Reduktion einer Goldlösung ging mit Inulin ebenfalls glatt vonstatten. Die dadurch hervorgerufenen Färbungen waren jedoch nicht von hervorragender Schönheit.

Tabelle 17

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	nach ungefähr 15 Min. schwach stahlblau, ohne Oberflächenschimmer	nach 5 Min. rosa, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. Stich ins Blaue, Oberflächenschimmer
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. stahlblau, mit schwachem Oberflächenschimmer	nach ca. 5 Min. rosa, später rosarot, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. Stich ins Blaue, m. Oberflächenschimmer
2 ccm Au-Lösung	nach 10 Min. stahlblau, mit starkem Oberflächenschimmer	nach 5 Min. rosa, später Entfärbung unter Metallabscheidung	Stich ins Blaue, mit starkem Oberflächenschimmer
3 ccm Au-Lösung	nach ca. 15 Min. stahlblau mit starkem Oberflächenschimmer	nach 5 Min. rot, später rotviolett, zuletzt Entfärbung unter Metallabscheidung	Stich ins Blaue, mit starkem Oberflächenschimmer

d) Dextrin

Verwandt wurde das reinste Produkt. Die Reduktion verläuft prompt, hierbei traten in alkalischer Lösung eigenartige Färbungen ein.

Tabelle 18

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	rosa Färbung, ohne Oberflächenschimmer	dunkelgelbrot, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	tief rosa, ohne Oberflächenschimmer	sofort rosa, später dunkelgelbrot, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	anfangs blau, später violett, mit Oberflächenschimmer	sofort rubinrot, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach etwa 5 Min. stahlblau, mit starkem Oberflächenschimmer	sofort rubinrot, ohne Oberflächenschimmer	—

Diesen Versuchen reihten sich die Versuche mit den Monosen und sechswertigen Alkoholen an. Die Reaktionen erfolgten auch hier unter den gleichen Versuchsbedingungen prompt, wie im übrigen vorauszusehen war. Versuche wurden mit verschiedenen Handelssorten Traubenzucker, Lävulose und Galaktose, Mannit und Dulzit angestellt. Die schönsten Färbungen wurden mit Lävulose und Dulzit erzielt, welche in folgenden Tabellen zusammengestellt sind.

Lävulose

Tabelle 19

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach einigen Min. rosa, ohne Oberflächenschimmer	anfangs rosa, nach einiger Zeit Verfärbung, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	sofort hellviolett, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	sofort dunkelviolett, später dunkelbraun, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	anfangs dunkelviolett, später schön tiefblau, ohne Oberflächenschimmer	anfangs tiefviolett, später hellbraun unter Metallabscheidung	—
3 ccm Au-Lösung	anfangs hellviolett, später tiefviolett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs blauviolett, später braun unter Metallabscheidung	—

Dulzit

Tabelle 20

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit blaßrosa, ohne Oberflächenschimmer	nach ungefähr 10 Min. feurigrosa, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	Flüssigkeit rotviolett, mit Oberflächenschimmer	Flüssigkeit blauviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	Flüssigkeit nach einer halben Stunde stahlblau, mit starkem Oberflächenschimmer	sofort violett, später Entfärbung der Flüssigkeit unter Abscheidung von Metall	—
3 ccm Au-Lösung	nach einer halben Stunde stahlblau, mit starkem Oberflächenschimmer	sofort stahlblau, später Abscheidung von Metall unter Entfärbung d. Flüssigkeit	—

2. Goldchloridchlornatrium

Zu sämtlichen Versuchen wurde eine Lösung von Goldchloridchlornatrium verwendet, welche ebenfalls in 1 ccm 0,003184 g Au enthielt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie früher.

I. Versuche mit Hexobiosen. Es wurde untersucht die Reduktion von Milchzucker, sowohl in der Kälte als auch in der Wärme, und von Maltose.

a) Milchzucker

Nach 24stündigem Stehen in der Kälte und im Dunkeln

Tabelle 21

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	—	nach einer halben Stunde violett, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	—	nach 20 Min. violett, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	—	nach einiger Zeit weinrot, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	—	nach 10 Min. dunkelviolett, ohne Oberflächenschimmer	—

Bei einhalbstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade

Tabelle 22

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach längerer Zeit schwach violett, ohne Oberflächenschimmer	in kürzester Zeit rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. violett, ohne Oberflächenschimmer	sofort violett, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach etwa 20 Min. schön blauviol., ohne Oberflächenschimmer	sofort rosarot, später rubinrot, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. blauviolett, später tiefblau, mit schwachem Oberflächenschimmer	sofort tiefrubinrot, ohne Oberflächenschimmer	—

b) Maltose

Auch hier geht die Reduktion rasch und glatt vor sich. Eigentümlich ist, daß hier weder in neutraler noch in alkalischer Lösung Oberflächenschimmer auftritt.

Tabelle 23

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach ungef. 20 Min. schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach 15 Minuten rosa, später rosaviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach 5 Minuten rosa, später lachsfarb., ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach ca. 15 Min. violett, später rotviol., ohne Oberflächenschimmer	sofort rotviol., später lachsfarb., ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. blaßviol., später blauviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach 5 Min. weinrot, später rotgelb, ohne Oberflächenschimmer	—

II. Hexotriosen. Es wurden nur Versuche angestellt mit Raffinose.

Raffinose

Tabelle 24

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	schwach rosaviolett, ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. rosa, später lachsfarb., ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. rosarot m. Stich ins Violette, ohne Oberflächenschimmer	nach einiger Zeit rosarot, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach ungef. 15 Min. violett, später hell weinrot, ohne Oberflächenschimmer	sofort rosarot, später orange, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit violett, mit geringem Oberflächenschimmer	sofort rosarot, nach einiger Zeit orange, später orangerot, ohne Oberflächenschimmer	—

III. Polyosen. Reduktionsversuche wurden angestellt mit Zellulose, Stärke, Inulin und Dextrin.

a) Zellulose

Es wurde ebenfalls reinste, sterilisierte Watte benutzt. Die Reduktion geht langsam und schlecht vor sich. Die saure Lösung wurde hier wiederum durch verdünnte Schwefelsäure erzielt.

Tabelle 25

	Neutral	Alkalisch	Sauer
½ ccm Au-Lösung	nach läng. Zeit Flüssigkeit schwach rosa m. Stich ins Violette, Watte gefärbt, ohne Oberflächenschimmer	Flüssigkeit und Watte nach ca. 15 Min. rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. Flüssigkeit schwach rosa, Watte gefärbt, ohne Oberflächenschimmer	Flüssigkeit und Watte nach ca. 15 Min. rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	Flüssigkeit nach 25 Min. ganz schwach rosa, Watte rosa, ohne Oberflächenschimmer	Flüssigkeit und Watte nach 20 Min. schwach rosa, später rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	Flüssigkeit nach 20 Min. ganz schwach rosa, später violett, ohne Oberflächenschimmer	nach 15 Min. Flüssigkeit und Watte rosa, später rosarot, ohne Oberflächenschimmer	—

b) Stärke

Auch hier erstreckten sich die Untersuchungen sowohl auf gewöhnliche als auch auf sogenannte lösliche Stärke. Die Versuchsbedingungen waren wie früher.

Suspendierte Stärke

Tabelle 26

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach längerer Zeit schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit schwach rosa, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach ca. 15 Minuten schwach rosa, später violett, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. violett, mit Oberflächenschimmer	sofort schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	—

Lösliche Stärke

Tabelle 27

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach langer Zeit schwach rosa, ohne Oberflächenschimmer	nach ungef. 12 Min. schwach rosa, später schwach violett, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach ungef. 10 Min. rosa, später rosaviol., ohne Oberflächenschimmer	nach 10 Min. violett, später blauviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach langer Zeit schwach rosa, später schwach blauviolett, mit Oberflächenschimmer	nach 10 Min. schwach rosa, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	anfangs schwach rosa, später blauviolett, mit Oberflächenschimmer	baldigst violett, später weinrot, ohne Oberflächenschimmer	—

c) Inulin

Die Reduktion geht beim Au-Natriumsalz nicht so weit wie beim HCl-Salz, wo Metallabscheidung unter Entfärbung der Flüssigkeit stattfindet.

Tabelle 28

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	anfangs schwach rosa, nach ca. 20 Min. viol., ohne Oberflächenschimmer	anfangs schwach rosa, später gelblichbraun, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. rosa, später violett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs rosa, später gelbbraun, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	anfangs violett, später dunkelviolett, mit Oberflächenschimmer	nach ungef. 10 Min. dunkelviolett, später schwarzbraun, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach 10 Min. violett, mit Oberflächenschimmer	nach ca. 10 Min. violett, später dunkel blauviolett, ohne Oberflächenschimmer	—

d) Dextrin

Tabelle 29

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit schwach violett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs violett, später gelblichbraun, unter Metallabscheidung	—
1 ccm Au-Lösung	nach ungef. 10 Min. violett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs violett, später gelbrot, ohne Metallabscheidung	—
2 ccm Au-Lösung	nach ca. 15 Min. schön tief rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs violett, später gelbrot, ohne Metallabscheidung	—
3 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit violett, mit Oberflächenschimmer	anfangs violett, später rubinrot, ohne Metallabscheidung	—

Diesen Versuchen reihten sich auch hier die Untersuchungen der Reduktionsfähigkeit der Hexomonosen und sechswertigen Alkohole an. Die Versuche erstreckten sich auf reinsten, aus Methylalkohol umkristallisierten Traubenzucker, Lävulose und Galaktose, Mannit und Dulzit. In folgenden Tabellen sind die Beobachtungen mit Traubenzucker und Mannit zusammengestellt.

Traubenzucker

Tabelle 30

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach ca. 10 Min. rosa, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	sofort schwach violett, Färbung später intensiver, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. blaßrotviolett, ohne Oberflächenschimmer	sofort violett, später rotviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	nach einiger Zeit violett, mit Oberflächenschimmer	sofort rotviolett, spät. weinrot, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach ungef. 10 Min. violett, mit starkem Oberflächenschimmer	sofort rotviolett, spät. schön rubinrot, ohne Oberflächenschimmer	—

Mannit

Tabelle 31

	Neutral	Alkalisch	Sauer
1/2 ccm Au-Lösung	nach 15 Min. rosaviolett, ohne Oberflächenschimmer	rosaviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
1 ccm Au-Lösung	nach etwa 15 Min. schwach blauviolett, ohne Oberflächenschimmer	anfangs rosa, später rotgelb, ohne Oberflächenschimmer	—
2 ccm Au-Lösung	anfangs stahlblau, später hellblauviolett, mit Oberflächenschimmer	nach 5 Min. tief stahlblau, später dunkelblauviolett, ohne Oberflächenschimmer	—
3 ccm Au-Lösung	nach ungef. 20 Min. violett, mit starkem Oberflächenschimmer	anfangs dunkelviolett, später rubinrot mit Stich ins Violette, ohne Oberflächenschimmer	—

13. Die Methode von Gutbier

Unter dieser Rubrik habe ich die Reduktionen mit Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat und Phenylhydrazinchlorhydrat zusammengestellt.

a) Reduktion mit Hydrazinhydrat

Gold (105)

„Das Verfahren besteht darin, daß man stark verdünnte, vollkommen neutrale Goldchloridlösungen mit Hydrazinhydratlösung reduziert, und zwar empfiehlt es sich, dabei folgendermaßen zu arbeiten:

1 g Goldchlorid wird in 1 Liter reinsten, destillierten Wassers aufgelöst und mit einigen Tropfen einer stark verdünnten Sodalösung genau zur neutralen Reaktion gebracht; diese Lösung wird nun in der Kälte nach und nach mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Hydrazinhydratlösung zersetzt, wie man sie durch Verdünnen einer käuflichen 50 prozentigen Hydrazinhydratlösung auf 1 : 2000 erhält. Schon beim Zugeben des ersten Tropfens der Hydrazinlösung bemerkt man den Beginn der Reduktion, da die Lösung eine tiefdunkelblaue Farbe annimmt und nach dem Hinzufügen einiger weniger Kubikzentimeter des Reduktionsmittels ist die Bildung des flüssigen Hydrosols beendet.

Vor einem Ueberschusse des Reduktionsmittels muß man sich sehr hüten; ist die Lösung im auffallenden wie im durchfallenden Lichte tiefblau, so ist die Reduktion gelungen; erscheint dagegen die Lösung im auffallenden Lichte goldglänzend, so hat man zuviel Hydrazinhydrat zugegeben, und alsbald beginnt dann die Ausscheidung des Geles, welches sich unter Entfärbung der Flüssigkeit als sogenanntes blaues Gold zu Boden setzt.

War die Reduktion richtig gelungen, so bildet das auf diesem Wege erhaltene flüssige Hydrosol des Goldes Lösungen von tiefdunkelblauer Farbe, welch letztere beinahe an den Indigo erinnert; die Lösungen lassen sich bequem dialysieren und sind dann unbegrenzt lange haltbar; so hat sich z. B. eine im Laboratoriumssaal offen stehende Lösung trotz aller Säuredämpfe usw. in einem Monat nicht im mindesten verändert; durch Elektrolyse wird das Gel ausgeschieden, und auch in seinem sonstigen, z. B. optischen Verhalten hat sich dieses blaue Goldsol als ein völliges Analogon der roten Lösungen und der Kolloide im allgemeinen erkennen lassen."

Silber (180, 135)

„1—2 g reinstes Silbernitrat werden in einem Liter reinsten, destillierten Wassers gelöst, und hierauf wird die so erhaltene, verdünnte Lösung mit der eben gerade notwendigen Menge einer reinen, stark verdünnten Natriumkarbonatlösung zur neutralen Reaktion gebracht; fügt man nun sofort unter Umrühren vorsichtig einige wenige Tropfen einer verdünnten Hydrazinhydratlösung hinzu, so tritt sofort Färbung der Flüssigkeit ein, und somit ist das flüssige Hydrosol des Silbers gebildet.

Die auf diese Weise gebildeten Hydrosole sind je nach dem Grade der Verdünnung dunkelolivengrün bis hellgraugrün gefärbt und lassen sich durch Dialyse leicht reinigen; alsdann stellen sie Flüssigkeiten dar, die im auffallenden Lichte getrübt und im durchfallenden Lichte völlig klar erscheinen, sich durch Kochen konzentrieren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden, und bei ganz vorsichtigem und langsamem Eindunsten größerer Mengen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zum Teil in das feste Hydrosol, zum größten Teil aber in das Hydrogel übergehen; ein Produkt, welches sich nach dem Eindunsten wieder vollständig in Wasser zu dem flüssigen Hydrosol auflöste, ließ sich bisher noch nicht erhalten.

Bei rascherem Eindunsten geringerer Mengen über Phosphorpentoxyd im Vakuum zersetzen sich die Lösungen meist direkt unter Abscheidung des Gels, als eines glänzenden Metallspiegels.

Gegen Elektrolyte verhalten sich die so gewonnenen Hydrosole genau so, wie es bereits von E. von Meyer und Lottermoser an den auf andere Weise dargestellten Silbersolen beobachtet worden ist.

Das durch Elektrolyte aus den Lösungen abgeschiedene Gel, dessen Bildung sich durch eine Graufärbung der Flüssigkeit anzeigt, ist grauweiß, also anscheinend in sehr feiner Verteilung in der Flüssigkeit vorhanden. Hatte man bei der Bereitung des flüssigen Hydrosols die Konzentration nicht gerade richtig getroffen oder zuviel des Reduktionsmittels angewandt, oder war schließlich die Silbernitratlösung angewärmt worden, so läßt sich Gelabscheidung nicht verhindern; in allen solchen Fällen ist die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern bereits grau gefärbt, und nach kurzer Zeit — oftmals schon momentan — findet alsdann Gelabscheidung statt, wobei sich die Wandungen des Gefäßes oft mit einem schönglänzenden Metallspiegel bedecken."

„Besonders interessant waren die Resultate derjenigen Versuche, welche unter Verwendung von Hydrazinhydrat bei wechselnden Kon-

zentrationen und bei Gegenwart von Gummiarabikum erhalten wurden. Wir gingen von einer reinen Silbernitratlösung — 1 : 1000 — aus, vermischten diese mit Gummilösung — 1 : 100 — und mit Wasser in folgenden Verhältnissen:

1.	100 ccm	$AgNO_3$-Lösung,	50 ccm Gummilösung,	50 ccm Wasser
2.	25 „	$AgNO_3$ „	50 „ „	125 „ „
3.	10 „	$AgNO_3$ „	50 „ „	140 „ „
4.	5 „	$AgNO_3$ „	50 „ „	145 „ „
5.	1½ „	$AgNO_3$ „	50 „ „	148,5 „ „

und reduzierten diese Lösungen mit verdünntem Hydrazinhydrat — 1 : 2000.

Nachdem die Bildung des Hydrosols erfolgt war — die Reduktion verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur äußerst leicht und glatt —, wurden die einzelnen Flüssigkeitsmengen in Pergamentpapiersäcken, welche vorher längere Zeit in reinem Wasser gelegen hatten, der Dialyse ausgiebig unterworfen und zeigten sich im gereinigten Zustande unbegrenzt haltbar; weder während der Dialyse, noch auch während 3 Monate langen Stehens der Sole konnte die geringste Sedimentation bemerkt werden. Auch ließen sich diese gereinigten Flüssigkeiten bei vorsichtigem Eindampfen stark konzentrieren, ohne Zersetzung zu erleiden und durch Eindampfen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure in dunkelgefärbte, glasartige, feste Sole überführen, welche sich in lauwarmem Wasser wieder vollständig lösen. Wie es nicht anders zu erwarten war, wurden auch diese Hydrosole sämtlich durch Schütteln mit Tierkohle oder mit Bariumsulfat vollständig zerstört.

Hochinteressant waren die verschiedenen Färbungen, welche diese Hydrosole je nach der ursprünglich vorhandenen Konzentration folgendermaßen zeigten.

Lösung von 200 ccm enthaltend $AgNO_3$-Lösung 1 : 1000	Farbe im reflektierten Lichte	Farbe im durchfallenden Lichte
100 ccm	dunkelolivengrün	braunrot
25 „	olivengrün	rot
10 „	bräunlich	dunkelviolett
5 „	grau	violett
1½ „	schwach grau, erscheint trüb	in dicken Schichten schwach violett

Nach den Gehaltsbestimmungen besaßen diese Hydrosole beinahe den nach der theoretischen Berechnung zu erwartenden Gehalt an Silber, nämlich durchschnittlich 94,6 Proz.; der geringe Verlust ist darauf zurückzuführen, daß die Sole aus Zweckmäßigkeitsgründen sehr bald nach Zusatz des Reduktionsmittels der Dialyse unterworfen wurden, und daß daher geringe Mengen der nicht angegriffenen Silbernitratlösungen durch die Membrane in das Außenwasser diffundierten; tatsächlich konnte auch im Diffusat Silbernitrat nachgewiesen werden."

Platin (133)

„Eine verdünnte Lösung von Platinchlorid — am vorteilhaftesten 1 : 1000 — wird zunächst mit dem gleichen Volumen einer vorher drei Stunden lang auf 95° erhitzten Gummiarabikumlösung — 1 : 100 — und dann mit einigen wenigen Tropfen einer verdünnten wässerigen Lösung von Hydrazinhydrat — 1 : 2000 — versetzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt Reduktion ein, denn die Lösung färbt sich dunkelbraun, ohne aber selbst beim Kochen metallisches Platin abzuscheiden.

Wenn sich die Farbe der Flüssigkeit auf Zusatz von neuen Mengen des Reduktionsmittels nicht mehr verändert, unterwirft man das Reaktionsgemisch der Dialyse, nach deren Beendigung man eine äußerst beständige kolloide Lösung vorfindet.

Das durch die Dialyse gereinigte Hydrosol läßt sich durch Papier ohne Zersetzung filtrieren und auch bis zu einem gewissen Grade durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentrieren; erst bei starkem Eindampfen scheidet sich eine geringe Menge Platin ab, von welchem abfiltriert das Filtrat sich mit dem ursprünglich gewonnenen Hydrosol konform erweist. Engt man aber derartige Lösungen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ein, so erhält man ein festes Hydrosol, welches sich in lauwarmem Wasser leicht wieder vollständig auflöst.

Elektrolyten gegenüber zeigen derartige Lösungen immerhin noch eine ziemlich große Empfindlichkeit, während der Einfluß des Lichtes keine zersetzende Wirkung mehr hervorzurufen scheint; bei dem Schütteln mit Bariumsulfat und mit Tierkohle wird der kolloide Zustand zerstört, denn nach kurzem Stehen ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ungefärbt.

Es galt nun noch nachzuweisen, ob Hydrazinhydrat Platinchloridlösungen wirklich bis zum Metall reduziert, und ob nicht etwa eine Bildung von Hydroxyden stattfände.

Zu diesem Zwecke zerstörten wir eine größere Menge eines rein wässerigen Hydrosoles mit festem Chlorammonium, filtrierten den Niederschlag ab und wuschen ihn mit Wasser quantitativ aus; dann wurde er, vom Filter befreit, in einem Rose'schen Tiegel getrocknet und dann gewogen; schließlich wurde er längere Zeit im Wasserstoffstrome erhitzt und abermals gewogen.

0,3837 g Niederschlag hinterließen 0,3838 g Pt.

Andererseits ergaben die Analysen von Kaliumplatinchlorid, das mit Hydrazinhydrat reduziert wurde, folgende Zahlen:

1. 0,2404 g K_2PtCl_6 ergaben 0,0964 g Pt.
2. 0,1780 g K_2PtCl_6 ergaben 0,0713 g Pt.

	Berechnet für K_2PtCl_6:	Gefunden: I.	II.
Pt	40,12	40,09	40,04 Proz.

Aus diesen Analysen ist ersichtlich, daß Platinsalzlösungen durch Hydrazinhydrat quantitativ zu Platin reduziert werden und daß wir infolgedessen in unseren Hydrosolen kolloides Platin anzunehmen haben."

Palladium (133)

„In einer geringsten Verdünnung von 1 : 4000 trat bei Zusatz von einigen wenigen Tropfen der verdünnten Hydrazinhydratlösung sofort eine tiefbraune, fast schwarze Färbung ein — im durchfallenden Lichte erscheint das Hydrosol braun —; derartige Flüssigkeiten waren jedoch nicht von der geringsten Beständigkeit, schon bei dem Stehenlassen der Flüssigkeiten schied sich das Metall innerhalb weniger Stunden in Flocken am Boden des Gefäßes ab; wurde das Sol erwärmt, so bildeten sich bereits bei geringer Erhöhung der Temperatur schwarzgrau gefärbte Häutchen, während ein Teil des Palladiums scheinbar noch kolloid gelöst blieb, aber nach 24 stündigem Stehen war die Flüssigkeit vollkommen entfärbt, das Palladium aber als Gel vollständig ausgeschieden.

Bei einer Palladiumchlorürlösung 1 : ∞ stellte sich nach Zusatz von 1—2 Tropfen des Reduktionsmittels ebenfalls sofort eine, wenn auch gemäß der enorm großen Verdünnung nur schwache Braunfärbung der Flüssigkeit unter Bildung von kolloidem Palladium ein; aber auch dieses, so stark verdünnte Sol erwies sich selbst nach der Dialyse bei dem Erhitzen, wie auch bei längerem Stehen als unbeständig.

Nach diesen Mißerfolgen versetzten wir unsere Palladiumchlorürlösung wieder mit dem gleichen Volumen der Gummiarabikumlösung und

erhielten, wie es vorauszusehen war, bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat sofort äußerst beständige Palladiumsole, welche in größerer Konzentration tiefbraun bis schwarz — im durchfallenden Lichte und in dünnerer Schicht braun — gefärbt sind.

Die so gewonnenen Palladiumsole verhalten sich genau wie die im vorhergehenden behandelten Hydrosole des Platins; auch sie lassen sich, nachdem sie durch Dialyse in Pergamentschläuchen soweit als möglich von Elektrolyten befreit sind, ziemlich stark auf dem Wasserbade einengen, ohne Zersetzung zu erleiden; sie vertragen auch längeres Kochen und sind gegen das Licht beständig, zeigen aber Elektrolyten gegenüber ziemlich große Empfindlichkeit.

Bariumsulfat und Tierkohle reißen das in kolloider Lösung vorhandene Metall beim Schütteln mit nieder und zerstören das Hdrosol vollständig; schließlich ist noch zu erwähnen, daß man das feste, schwarzbraun gefärbte Hydrosol relativ leicht dann erhält, wenn man das flüssige Hydrosol im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure langsam eindunsten läßt; der hierbei gewonnene Rückstand löst sich leicht und fast vollständig in lauwarmem Wasser auf.

Daß durch Hydrazinhydrat Reduktion bis zum Metall erfolgt, wurde durch eine wie bei dem Platin oben beschriebene Analyse nachgewiesen:

0,1232 g des Niederschlages hinterließen nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome 0,1230 g Palladium."

Iridium (133)

„Für unsere Versuche wählten wir als Ausgangsmaterial Iridiumammoniumchlorid, welches wir im Verhältnisse 1 : 1000 in reinstem destillierten Wasser bei gelinder Wärme zu vollständiger Lösung brachten, so daß die Flüssigkeit im Liter 0,457 Iridium enthielt.

Stark verdünnte Lösung (1 : 2000, 1 : 4000 . . . . 1 : 16000) zersetzten wir nun mit einigen Tropfen des verdünnten Hydrazinhydrates und erhielten so Iridiumsole, welche eine schwarzbraune bis braune — mit zunehmender Verdünnung in lichteres Braun übergehende — Färbung zeigten; während der Dialyse erwiesen sie sich allerdings selbst bei einer Verdünnung 1 : 16000 als unbeständig.

Um nun aber auch dieses Metall als beständiges flüssiges Hydrosol zu erhalten, haben wir wieder folgenden Weg eingeschlagen: 25 ccm der Iridiumammoniumchloridlösung — 1 : 1000 — wurden zunächst mit 25 ccm der einprozentigen Gummiarabikumlösung und hierauf mit 5 ccm Hydrazinhydrat — 1 : 2000 — zersetzt. Die Reaktion

vollzieht sich glatt und ziemlich schnell bei vorsichtigem, gelindem Erwärmen — bei zu raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen scheidet sich das Iridium trotz des schützenden Kolloides leicht teilweise in schwarzgrau gefärbten Blättchen ab — und schließlich resultiert eine im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden Lichte aber stahlblaugrau gefärbte klare Flüssigkeit.

In gleicher Weise wurden weitere Versuche unter fortschreitender Verdünnung angestellt, wobei wir konstatieren konnten, daß bei einer Verdünnung der Salzlösung von 1 : 65000 — d. h. in einer Flüssigkeit, welche in ca. 142 Litern 1 g Iridium enthielt — noch deutlich die Bildung des Hydrosoles durch Braunfärbung angezeigt wird, während darüber hinaus eine Farbenveränderung nicht mehr wahrnehmbar ist.

Das nach der oben angegebenen Vorschrift unter Zusatz von Gummilösung gewonnene Iridiumsol ist nun wieder durch eine große Beständigkeit ausgezeichnet; nach Vollendung der Dialyse besitzt es im durchfallenden Lichte eine braune und im auffallenden Lichte eine blaugraue Färbung, es geht unzersetzt durch das Filter und läßt sich durch Eindampfen bis zu einem gewissen Grade konzentrieren. Durch Elektrolytzusatz, ebenso wie beim Schütteln mit Bariumsulfat oder mit Tierkohle wird das Sol zerstört, während es sich beim Eindunsten über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator in das feste Hydrosol überführen läßt, welches eine braunschwarz gefärbte, zum größten Teile in lauwarmem Wasser lösliche Masse darstellt.

Um zu prüfen, wie weit die Reduktion gegangen sei, haben wir in gleicher Weise, wie früher, ein wässeriges Sol zerstört und den getrockneten Niederschlag im Wasserstoffstrome erhitzt:

0,0868 g enthielten 0,0860 g Iridium = 99,08 Proz. Ir."

Tellur (106)

„Zur Darstellung des flüssigen Tellurhydrosoles kann man entweder von dem Tellurdioxyd oder der Tellursäure ausgehen; als Ausgangsprodukt ist entschieden die Tellursäure vorzuziehen, da man bei Anwendung derselben in rein wässeriger Lösung arbeiten kann und somit keine Elektrolyte vorhanden sind, welche auf die Bildung des Hydrosoles störend einwirken könnten. Bei der Benutzung von Tellurdioxyd als Ausgangssubstanz tritt der Uebelstand hervor, daß man in salzsaurer Lösung arbeiten muß und diese Lösung nicht soweit, als es zur Erzielung befriedigender Resultate nötig, mit Wasser verdünnen kann, da das Tellurdioxyd ja bekanntlich durch viel Wasser aus seinen

Lösungen abgeschieden wird. Immerhin gelingt es aber auch, aus solchen sauren Lösungen das flüssige Hydrosol des Tellurs zu erhalten, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Lösung in dem Momente, wo die Reduktion gerade erfolgt ist, mit einer genügend großen Menge Wasser zu verdünnen; doch ist in diesem Falle eine Gelbildung nicht ganz zu vermeiden, und es ist nicht gelungen, eine von Abscheidung völlig freie Pseudolösung zu erhalten.

Zur Gewinnung eines reinen, durch Gelabscheidung nicht verunreinigten Tellurhydrosols kann ich folgende Methode sehr empfehlen:

Man löst 2—3 g reinste kristallisierte Tellursäure in zirka einem Liter reinsten, destillierten Wassers auf und erwärmt diese Lösung auf dem Wasserbade bis auf 40—50°; höhere Temperatur während der Reduktion anzuwenden, ist zwar nicht direkt schädlich, kann aber unter Umständen, wenn das Wasser und die Gefäße nicht ganz tadellos rein waren, zur Gelbildung führen.

Die so vorbereitete Lösung wird nun mit einer stark verdünnten Hydrazinhydratlösung (1 : 2000) versetzt. Hierbei tritt schon nach Zugabe der ersten Tropfen des Reduktionsmittels Färbung der Flüssigkeit und somit Hydrosolbildung ein. Man fügt noch tropfenweise soviel von der Hydrazinlösung hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr verändert, und gießt dann das Hydrosol in einen bereits vorbereiteten Dialysator, in welchem man es bis zur völligen Reinigung beläßt.

Das ungereinigte Hydrosol kann nicht filtriert werden, da es sich hierbei zum größten Teile in das Gel zersetzt.

Was nun die Eigenschaften des gereinigten, flüssigen Tellurhydrosoles anbetrifft, so ist darüber folgendes zu erwähnen:

Es existiert in zwei verschiedenen Modifikationen, und zwar in einer braunen und einer blaugrauen, welche oftmals sogar stahlblau erscheint, dann sich aber bald zersetzt.

Die braune Modifikation wird immer bei der Reduktion der Tellurdioxydlösungen erhalten, während die graublaue und namentlich die leicht zersetzliche stahlblaue Modifikation nur bei der Anwendung von Tellursäurelösungen erhalten wurden. Gesetzmäßigkeiten für diese interessante Erscheinung konnten bisher noch nicht gefunden werden, und eine bestimmte Entscheidung über die Frage, ob diese Farbenunterschiede durch die Art der Suspension oder durch die Gegenwart einer anderen Tellurmodifikation bedingt sind, kann ja bei unserer heutigen Kenntnis über den kolloiden Zustand der Elemente überhaupt noch nicht gegeben werden.

Im auffallenden Lichte zeigen die Hydrosole eine von Braun in Blau spielende Fluoreszenz, während sie im durchfallenden Lichte ganz klar und durchsichtig sind. Sie lassen sich durch Wasser in beliebigem Grade verdünnen und andererseits auch durch Kochen konzentrieren; durch Schütteln der Flüssigkeiten mit Tierkohle und auch mit Schwerspat wird Gelbildung erzeugt und das Filtrat von so behandelten Lösungen stellt nur noch reines Wasser dar.

Gegen Elektrolyte sind diese Pseudolösungen sehr empfindlich und werden von allen ohne Ausnahme zersetzt; besonders energisch wirkt Chlorammoniumlösung. Durch Papierfilter können sie in verdünntem Zustande ohne Zersetzung filtriert werden, während die durch Kochen konzentrierten Hydrosole während oder bald nach dieser Operation koagulieren.

Interessant erscheint mir, auch für die Theorie der Kolloide, die Tatsache, daß man bei Anwendung der, zur völligen Reduktion notwendigen, berechneten Menge Hydrazinhydratlösung nur einen geringen Teil des Tellurs in das Hydrosol überführen kann und hierbei die Hauptmenge des Elementes als Hydrogel — zum kleinsten Teil ist dieses allerdings mit festem Hydrosol gemengt, welches durch erneute Zugabe von Wasser in Lösung gebracht werden kann — abgeschieden wird, während bei Anwendung von mehr als der zur Reduktion berechneten Menge Hydrazinhydratlösung das flüssige Hydrosol nur vorübergehend gebildet und dann selbst während der Dialyse sämtliches Tellur als Hydrogel abgeschieden wird. Das flüssige Hydrosol kann also nur dann in haltbarem Zustande gewonnen werden, wenn die Reduktion nicht vollkommen zu Ende geführt worden ist.

Bei langsamem Verdunsten der flüssigen Tellurhydrosole über konzentrierter Schwefelsäure in einem Vakuumexsikkator wird ein mattgrauer Rückstand erhalten, der aber wieder nur zum geringsten Teile aus dem festen Hydrosole des Tellurs besteht; die Hauptmenge des in der ursprünglichen Lösung enthaltenen Elementes geht also beim Eintrocknen in das Hydrogel über. Durch Erhitzen des trockenen Rückstandes auf 105 ^{0} wird auch das in ihm enthaltene feste Hydrosol, dessen Existenz durch die beim Uebergießen mit kaltem, destilliertem Wasser letzterem erteilte Färbung nachgewiesen wurde, in das Hydrogel übergeführt, und die so behandelte Masse ist dann vollständig unlöslich geworden.

Bei schnellerem Eindunsten der Hydrosole, wie es über Phosphorpentoxyd im Vakuum erreicht wird, zersetzen sich die Lösungen noch

vor dem vollständigen Vertrocknen sehr rasch unter Abscheidung eines metallglänzenden Tellurspiegels.

Einen Niederschlag, der nur aus dem festen Hydrosole des Tellurs bestand, haben wir bisher nur einmal unter den Händen gehabt, und zwar bei einer mißlungenen quantitativen Analyse der Tellursäure; das ausgeschiedene amorphe Tellur war durch einen Neubauer'schen Platintiegel filtriert worden und ging während des Auswaschens mit lauwarmem Wasser mit blauer Farbe vollständig in Lösung."

Selen (107a)

Gutbier hat endlich auch das Selen durch Reduktion mit Hydrazinhydrat in kolloider Form dargestellt.

„Zu diesem Zwecke wird 1 g Selendioxyd — welches nach besonderem Verfahren gereinigt war — mit ½ Liter lauwarmen, destillierten Wassers übergossen und zu der so dargestellten, verdünnten Lösung eine stark verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat (1 : 2000) tropfenweise hinzugegeben. Meist tritt, wenn die Temperatur des Wassers richtig getroffen war, sofort eine Gelbfärbung der Flüssigkeit ein; bei höherem Erhitzen geht dann diese Farbe in Dunkelrot über.

Die gleiche Reaktion tritt auch ein, wenn man die vermischten Lösungen ruhig stehen läßt.

Das so gebildete flüssige Hydrosol des Selens wird nun in einen bereits vorbereiteten Dialysator gegossen und bis zur völligen Reinigung dialysiert.

In gereinigtem Zustande stellt das Hydrosol eine im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden Lichte blau fluoreszierende Flüssigkeit dar, welche sich durch Kochen konzentrieren läßt und ohne Zersetzung filtriert werden kann.

Durch Elektrolyten wird das Gel ausgeschieden, und zwar zeigt sich dieses dadurch deutlich an, daß die ursprünglich rote Flüssigkeit im durchfallenden Lichte blaustichig rot wird; mit diesem Momente beginnt der Zerfall des Hydrosols, und das Gel scheidet sich nun als sogenanntes rotes Selen ab, welches dann beim Erhitzen in die schwarze Modifikation übergeht.

Bei dem langsamen Eindunsten des Hydrosols über konzentrierter Schwefelsäure in einem Vakuumexsikkator erhält man bisweilen auch das feste Hydrosol des Selens, allerdings sehr oft und zum größten Teile vermengt mit dem Hydrogel, als eine rote bröckelige Masse, die sich mit reinem Wasser wiederum zu dem flüssigen Hydrosole — wie gesagt, aber nur zum Teil — auflösen läßt."

b) Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat

Gold (108)

„Hydroxylaminchlorhydrat in verdünnter, wässeriger Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf verdünnte, neutrale Goldchloridlösungen ebenfalls unter Bildung des blauen Goldhydrosols ein, welches sich — auf diese Weise dargestellt — in allen seinen Eigenschaften genau so verhält, wie das mittels Hydrazinhydrat gewonnene Goldsol.

Indessen haben Versuche gezeigt, daß durch Reduktion von Goldchloridlösungen mit Hydroxylaminchlorhydrat auch das rote, flüssige Goldhydrosol gewonnen werden kann, wenn man nämlich in beiderseits so stark verdünnten Lösungen arbeitet, daß bei gewöhnlicher Temperatur eine Reduktion, d. h. Färbung der Flüssigkeit, überhaupt nicht stattfinden kann. Erwärmt man nun aber ein so vorbereitetes Reaktionsgemisch vorsichtig auf höhere Temperaturen, so findet — manchmal, je nach der Verdünnung, schon während des Erhitzens, manchmal aber auch erst während des Siedens der Flüssigkeit — Reduktion und somit Hydrosolbildung statt; in diesem Falle wird dann stets das rote Goldhydrosol gebildet, welches — allerdings in sehr verdünntem Zustande — in allen seinen Eigenschaften dem, von anderen Forschern bereits beschriebenen Goldsol vollkommen gleicht."

Tellur (128, 107)

„Auch in diesem Falle wurde eine Menge von 2 g Tellurdioxyd in wenig Salzsäure gelöst und auf 500 ccm verdünnt; die Flüssigkeit wurde darauf mit einigen Tropfen einer 10prozentigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser versetzt und jetzt auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 40° erwärmt, worauf unter Umrühren mit einem Glasstabe noch einige Tropfen einer einprozentigen Ammoniaklösung hinzugegeben wurden, so daß die Flüssigkeit eben schwach nach Ammoniak roch. Nach kurzer Zeit, während die Temperatur nach und nach auf 60—80° gesteigert wurde, begann die Reduktion und die Bildung des Hydrosols vollzog sich unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit; zur vollständigen Reduktion wurden nun abermals einige wenige Tropfen der einprozentigen Ammoniaklösung hinzugegeben. Dann wurde das Hydrosol sofort der Dialyse unterworfen, und zwar so lange, bis in dem Außenwasser Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Die so gewonnenen kolloiden Tellurlösungen haben sich auch nicht durch große Beständigkeit ausgezeichnet, und das schlossen wir schon aus der Farbe der Hydrosole, welche der stabilen blaugrauen Modifikation entsprachen."

„Hydroxylaminchlorhydrat wirkt in starker Verdünnung auf ebenfalls sehr verdünnte ammoniakalische Lösungen des Tellurs hydrosolbildend ein.

Die entstehenden Hydrosole entsprechen der braunen Modifikation des Tellursoles, lassen sich aber nur schwierig und kaum ohne Zersetzung dialysieren, da die in der Lösung enthaltenen Elektrolyte auf das Hydrosol zerstörend einwirken."

c) Reduktion mit Phenylhydrazinchlorhydrat

Gold (123)

„Verschiedene Vorversuche zeigten uns, daß wir unter Anwendung dieses Reduktionsmittels das flüssige Hydrosol des Goldes in den verschiedensten Färbungen: rot, rotviolett, violett, blauviolett, blau und sogar grün gewinnen konnten; wir haben daher die Farbenumschläge mit Lösungen von bestimmtem Gehalt und unter Anwendung von Meßbüretten ziffernmäßig festgestellt.

Als Versuchsflüssigkeiten dienten uns eine Lösung von 1 g Goldchlorid in 1000 ccm Wasser und eine frischbereitete Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin in 250 ccm Wasser.

Folgende Tabelle dürfte am besten einen Ueberblick über die verschiedenen Versuche gewähren, mittels deren wir die Bedingungen für die verschiedenen Färbungen und deren Uebergänge ineinander festlegen konnten.

Versuch	Lösung von $AuCl_3$	Lösung von $C_6H_5.NH.NH_2.HCl$ ccm	Farbe des Hydrosols
1	10 cm	0,1	rotviolett
		0,2	violett
		0,9	blau
2	10 + 10 ccm H_2O	0,1	stark violett
		0,2	violett
3	5 + 15 ccm H_2O	0,1	violettrot
4	5 + 20 ccm H_2O	0,1	violettrot
5	5 + 50 ccm H_2O	0,1	rot
		0,3	blauviolett
6	5 + 100 ccm H_2O	0,1	rot
7	5 + 200 ccm H_2O	0,2	blau
8	5 + 300 ccm H_2O	0,1 — 3,7	rot, dann Uebergang
		3,8 — 7,8	in blauviolett
		7,9 — 11,8	Uebergang in
		12	tiefblau

Versuch	Lösung von $AuCl_3$	Lösung von $C_6H_5.NH.NH_2.HCl$ ccm	Farbe des Hydrosols
9	5 + 300 ccm H_2O	0,1—0,4	rot
10	10 + 600 ccm H_2O	0,1	schwach rosa
		0,2—0,4	rotviolett
		0,5—1,0	blauviolett
11	20 + 600 ccm H_2O	0,1	schwach rosa
		0,4	rot
		1,5	blau
12	20 + 600 ccm H_2O	0,1	schwach rosa
		0,2	rotviolett
		0,2—0,8	violettrot
		0,9	purpurrot
		0,9—4,9	Uebergang in
		5,0	blauviolett
		5,0—19,9	Uebergang in
		20,9	tiefblau

Der Dialyse wurden die Hydrosole unterworfen, welche bei den Versuchen 6, 7, 9 und 11 gewonnen wurden; diese Pseudolösungen haben sich als äußerst beständig erwiesen und haben auch bis heute — nach sechsmonatlichem Stehen in zugeschmolzenen Glasröhren — noch nicht die geringste Spur eines unlöslichen Niederschlages abgeschieden. Allerdings sind die roten Hydrosole während der Dialyse ein wenig nach blau nachgedunkelt, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die angewandten und für die Erzielung der roten Färbung relativ zu großen Mengen der Reduktionsmittel während der Dialyse nicht rasch genug entfernt werden und somit ihre reduzierenden Eigenschaften auch noch weiterhin entfalten können.

Die dialysierten Lösungen lassen sich bequem ohne Zersetzung filtrieren und aufkochen; bei starkem Einengen durch Kochen scheidet sich ebenso, wie bei dem Eindunsten der flüssigen Goldsole im Vakuum, das Gel ab. Durch Schütteln mit Tierkohle oder mit Bariumsulfat werden die so gewonnenen Lösungen glatt entfärbt.

Als besonders interessant ist die Möglichkeit hervorzuheben, daß man nach der beschriebenen Methode in einer Lösung zuerst rotes, dann violettes und schließlich blaues Goldsol gewinnen kann.

Diese Erscheinung eignet sich ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch, den man unseren Erfahrungen nach am besten folgendermaßen anstellt:

In einem großen Becherglase verdünnt man 5 ccm einer Goldchloridlösung 1 : 1000 mit 300 ccm Wasser und läßt aus einer Bürette, welche man mit einer frischbereiteten Flüssigkeit von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 g Wasser angefüllt hat, 0,2 bis 0,5 ccm des Reduktionsmittels einfließen. Bei dem Umrühren mit einem Glasstabe erscheint die Flüssigkeit tiefrot gefärbt. Fügt man nun weiter tropfenweise von der Reduktionsflüssigkeit zu, so findet in dem Hydrosol ein Farbenumschlag nach violett statt, bis nach Zugabe von 5 ccm die Goldlösung rein violettblau erscheint. Bei weiter erfolgender Reduktion schlägt die Farbe in Blau um, bis das Hydrosol bei 12 ccm tiefblau gefärbt ist.

Der schöne Uebergang von Rot in Blau läßt sich so auch von einem großen Auditorium ganz bequem verfolgen.

Bei Anwendung von konzentrierten Goldchloridlösungen erhält man eine tiefgrüne Färbung, und das so gewonnene Hydrosol koaguliert sehr rasch; diese grüne Modifikation läßt sich nicht dialysieren, scheint also schon eine feine Suspension von Metall und kein Kolloid mehr zu sein."

Tellur (128)

„Eine Lösung von 2 g Tellurdioxyd in 500 ccm stark verdünnter Salzsäure wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 70° gebracht und dann in eine genau geeichte Bürette eingefüllt, während in eine zweite ebensolche Bürette eine frischbereitete Lösung von 1 g reinsten Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 g Wasser gegeben wurde. Die Büretten waren so eingerichtet, daß ein Tropfen genau 0,1 ccm entsprach.

Nun wurden genau 10 ccm Tellurlösung in einen Erlenmeyerkolben abgelassen und tropfenweise mit der Lösung des Reduktionsmittels versetzt.

Uebereinstimmende Versuche ergaben das in der folgenden Tabelle verzeichnete Resultat, aus welchem sich ableiten läßt, daß bei der von uns gewählten Versuchsanordnung der Uebergang der Färbungen vorzüglich wahrgenommen werden kann."

Phenylhydrazinchlorhydrat	Beobachtung
0,1 ccm	keine Färbung
0,2 „	„ „
0,3 „	„ „
0,5 „	grau mit rötlichem Schimmer
1,0 „	Hellgrau
2,0 „	Graublau
3,0—5,0 ccm	„

14. Die Protalbin- und Lysalbinsäuremethode von Paal

a) Herstellung von kolloidem Silber (98, 100)

Das kolloide Silber wird durch Reduktion von kolloidem Silberoxyd mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium erhalten. Das dabei verwendete kolloide Silberoxyd wird aber selbst mit Hilfe von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium und Silbernitrat gewonnen.

Hierüber hat Paal folgende Vorschrift gegeben:

Kolloides Silberoxyd mit protalbinsaurem Natrium

„Protalbinsaures Natrium wurde in der 10—15 fachen Menge Wasser gelöst und zur heißen Flüssigkeit so lange Silbernitratlösung gegeben, als noch Fällung eintrat. Das protalbinsaure Silber (s. die vorhergehende Mitteilung) wurde mit kaltem Wasser gewaschen, wobei ein geringer Teil des Salzes in Lösung ging. Hierauf verreibt man das Salz noch feucht mit Wasser zu einem Brei und gibt in kleinen Anteilen Natronlauge bis zur vollständigen Lösung hinzu, die sehr rasch eintritt. (Selbstverständlich kann auch das getrocknete Salz verwendet werden, da es aber schwierig benetzt wird, dauert der Lösungsprozeß etwas länger.) Man erhält so eine im auffallenden Licht undurchsichtige, bräunlichgraue, scheinbar milchig getrübte Flüssigkeit, die aber im durchfallenden Licht in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig ist und bräunliche Farbe besitzt. Wird diese Lösung dialysiert, so sind im Außenwasser wohl etwas freie Natronlauge und protalbinsaures Natrium, aber nicht eine Spur Silber nachweisbar.

Versetzt man eine Probe der Lösung mit Ammoniak, so wird sie sofort durchsichtig und zeigt nun die hellgelbe Farbe des gelösten protalbinsauren Natriums. Unterwirft man diese ammoniakalische Lösung der Diffusion gegen Wasser, so ist schon nach kurzer Zeit Silber in das Diffusat übergegangen.

Durch Zusatz von Chlornatrium zur ursprünglichen Lösung wird sie ebenfalls aufgehellt, zuerst opalisierend, dann milchig, ohne daß sich Chlorsilber abscheidet. Natriumphosphat bewirkt eine Aenderung des Farbentons nach Gelb hin. Jodkalium ruft ebenfalls intensive milchige Trübung hervor; im durchfallenden Licht ist die Lösung dunkelgelb und klar. Schwefelammonium erzeugt eine schwarzbraune Färbung. Die Abscheidung von Schwefelsilber tritt auch in der Wärme nicht ein.

Wird die frischbereitete Lösung von protalbinsaurem Silber in Natronlauge längere Zeit im Dunkeln stehen gelassen, so geht die gelbbraune Farbe allmählich in ein tiefes Schwarzbraun über, ohne daß sich jedoch ein Niederschlag bildet.

Diese Lösung wird von Ammoniak ebenfalls aufgehellt; der Farbenumschlag findet aber nicht nach Hellgelb statt, sondern es zeigt sich eine leuchtend gelbbraune Färbung.

Versetzt man die alkalische Lösung des protalbinsauren Silbers vorsichtig mit verdünnter Essigsäure, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz der Säure wieder löst. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse, gegen Wasser, so läßt sich bald in diesem diffundiertes Silber (als Azetat) nachweisen.

Gibt man aber vor der Dialyse zur essigsauren Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, so ist im Diffusat kein Silber enthalten.

Das vorstehend geschilderte Verhalten, wie auch die optischen Eigenschaften der Lösungen deuten darauf hin, daß das Silber nicht in organischer Bindung an dem protalbinsauren Alkali haften kann, sondern daß es in kolloider Form vorhanden sein muß. Da es durch Zusatz von Ammoniak oder Essigsäure diffusibel wird, so muß es als Verbindung existieren, die von den genannten Reagenzien in wirkliche Lösungen (Silberoxyd-Ammoniak bezw. Silbernitrat) übergeführt wird.

Da ferner die Farbe der frisch dargestellten Lösung von protalbinsaurem Silber in Natronlauge bei längerem Stehen auch bei völligem Lichtabschluß von Hellbraun in Schmutzigbraun übergeht, ohne daß mit diesem Farbenumschlag eine Aenderung im Verhalten gegen die verschiedenen, vorstehend angeführten Reagenzien verbunden sind, so nehme ich an, daß in der frisch bereiteten alkalischen Lösung das Silber als kolloides Silberhydroxyd vor-

handen ist, das sich erst allmählich zu schwarzbraunem, kolloidem Silberoxyd anhydrisiert.

Man könnte gegen diese Annahme den Einwand geltend machen, daß sich beim Lösen des protalbinsauren (und lysalbinsauren) Silbers in Natronlauge in der ersten Phase ein Salz oder Doppelsalz der Protalbinsäure (bezw. Lysalbinsäure) bilde, das gleichzeitig Silber und Natrium enthält, aus dem sich erst allmählich das schwarzbraune, kolloide Silberoxyd unter dem Einfluß des überschüssigen Alkalis abspalte.

Gegen diese Deutung spricht aber die Tatsache, daß die Lösungen sofort nach dem Zusatz des Alkalis das charakteristische Aussehen kolloider Flüssigkeiten zeigen, so die Undurchsichtigkeit bezw. die milchige Trübung im auffallenden und die vollkommene Durchsichtigkeit dünner Schichten im durchfallenden Licht. Ferner spricht dagegen die Beobachtung, daß völlig ausgewaschenes protalbinsaures bezw. lysalbinsaures Silber, in Wasser suspendiert, trotz seiner Schwerlöslichkeit bei der Dialyse geringe Mengen Silber diffundieren läßt, während die alkalischen Lösungen der beiden Silbersalze diese Erscheinungen nicht mehr zeigen. Wären in den alkalischen Lösungen gemischte Silber-Natrium-Salze vorhanden, so müßten sie diffusibles Silber enthalten, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft.

Mit der Annahme, daß beim Auflösen des Silbersalzes der Protalbinsäure (und Lysalbinsäure) in Aetznatron sich zuerst kolloides Silberhydroxyd und aus diesem das Oxyd bilde, steht auch das vorher geschilderte Verhalten gegen Chlornatrium, Jodkalium, Schwefelammonium usw. in Einklang, die sich mit dem Hydroxyd bezw. Oxyd umsetzen, wobei kolloides Chlorsilber, Jodsilber, Schwefelsilber usw. entstehen.

Es wurde bereits erwähnt, daß die durch längeres Stehen sich bildende dunkle Lösung von kolloidem Silberoxyd auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr hellgelb wie die frisch bereitete wird, sondern daß die Farbe von Schwarzbraun in Hellgelbbraun übergeht.

Dies rührt daher, daß beim Stehen der Lösung neben der Anhydrisierung des Silberhydroxyds zu Oxyd auch eine, allerdings geringfügige, Reduktion des Silberoxyds bezw. Hydroxyds zu kolloidem Silber stattfindet, das durch seine Beständigkeit gegen Ammoniak, die übrigen Alkalien, verdünnte Säuren und Neutralsalze gekennzeichnet ist. Solange noch Silberoxyd in der Lösung vorhanden ist, wird die Eigenfarbe des kolloiden Silbers durch die des Oxyds verdeckt; sie

tritt aber hervor, sowie das kolloide Silberoxyd durch Ammoniak in farbloses Silberoxyd-Ammoniak übergeführt wird. Der Uebergang von kolloidem Silberoxyd in kolloides Silber geht sehr rasch vor sich, wenn die alkalische Lösung erwärmt wird, fast augenblicklich auf Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. Hydrazinhydrat.

Wird die durch Auflösen von protalbinsaurem Silber in der eben nötigen Menge Natronlauge gewonnene Flüssigkeit in überschüssigen Alkohol eingetragen, so scheidet sich ein fast rein weißer, käsig flockiger Niederschlag aus, der ein Gemisch von kolloidem Silberhydroxyd mit protalbinsaurem Natrium darstellt. Er färbt sich allmählich bräunlich infolge partieller Bildung von kolloidem Silberoxyd und Silber. Doch lassen sich auf diese Weise Präparate erhalten, welche erheblich heller gefärbt sind als die mittels Dialyse erhaltenen (s. u.). Die durch Fällung mit Alkohol gewonnenen Produkte bewahren ihre Löslichkeit im Wasser auch nach dem Trocknen und liefern Lösungen, die sich von den schwarzbraunen des kolloiden Silberoxyds durch ihre hellbräunliche Farbe unterscheiden. Es ist daher anzunehmen, daß auch die in vacuo getrockneten Präparate im wesentlichen das feste Hydrosol des Silberhydroxyds enthalten.

Zur Gewinnung eines derartigen Präparates wird protalbinsaures Natrium mit Silbernitrat in der Wärme gefällt, der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen, bis im Filtrat mit Diphenylamin und Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr eintritt und das noch feuchte protalbinsaure Silber durch vorsichtigen Zusatz von reiner, verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht.

Die so erhaltene, wenn nötig filtrierte Flüssigkeit trägt man unter Schütteln in das 8—10fache Volumen absoluten Alkohols ein. Es scheidet sich ein fast weißer, käsigflockiger Niederschlag ab, der sich ziemlich rasch zu Boden setzt. Das so erhaltene Gemisch von kolloidem Silberhydroxyd und protalbinsaurem Natrium wird mit absolutem Alkohol dekantiert, abfiltriert und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Es empfiehlt sich, sämtliche Operationen bei künstlicher Beleuchtung auszuführen, doch läßt sich auch bei Ausschluß des Sonnenlichts nicht vermeiden, daß sich die Fällung mehr und mehr braun färbt. Das Präparat stellt in trocknem Zustande eine bräunliche, amorphe, zerreibliche Masse dar, die sich leicht und vollständig in Wasser löst.

Für die Analyse wurden sämtliche Präparate bei 100° in vacuo getrocknet. Die Bestimmung des Silbers und Natriums geschah in der so getrockneten Substanz.

I. 0,5214 g Sbst.: 0,0382 g H_2O. — 0,4802 g Sbst.: 0,0712 g Ag, 0,0826 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 14,83, Na 5,58, H_2O (bei 100° in vacuo) 7,32.

Das vorstehend beschriebene Präparat behielt seine Wasserlöslichkeit auch nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum; doch war hierbei jedenfalls das Hydroxyd in Silberoxyd übergegangen, worauf auch die dunkelbraune Färbung hindeutete, welche die Substanz nach dem Erhitzen angenommen hatte.

Zur Darstellung von kolloides Silberoxyd enthaltenden Präparaten wurde die Fällung von protalbinsaurem Silber, nachdem sie von der Mutterlauge durch Filtration getrennt worden war, ohne weitere Reinigung in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Lösung von freiem Alkali und Natriumnitrat durch Diffusion gegen Wasser im Dunkeln befreit. Bei täglich 1—2 maliger Erneuerung des Außenwassers ist die Flüssigkeit nach 3 Tagen frei von überschüssigem Alkali. Die Anhydrisierung des primär gebildeten Silberhydroxyds zum Oxyd scheint bei Anwesenheit von freier Natronlauge rascher vor sich zu gehen, als wenn nur die zur Lösung des Silbersalzes eben nötige Menge Alkali zugesetzt wird. Die mittels Dialyse gereinigte Lösung des kolloiden Oxyds stellt eine tiefschwarzbraune, undurchsichtige Flüssigkeit dar, die sich in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig erweist. Sie enthält neben dem kolloiden Silberoxyd unvermeidlicherweise auch etwas kolloides Silber.

Die Lösung wurde im evakuierten Exsikkator bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht und so in Form schwarzer, glänzender, spröder Lamellen erhalten, die sich im Wasser langsam in der Kälte, rascher und reichlich in der Wärme lösen. Sehr geringe Mengen Substanz genügen, um eine große Quantität Wasser in eine dunkle, undurchsichtige Flüssigkeit zu verwandeln.

II. 0,6178 g Sbst.: 0,0311 g H_2O. — 0,5815 g Sbst.: 0,0852 g Ag, 0,0396 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 14,65, Na 2,16, H_2O (bei 100° in vacuo) 5,03.

Da bei der Dialyse kein Silber, wohl aber etwas protalbinsaures Natrium wegdiffundiert, so zeigen die Präparate einen höheren Silbergehalt, als dem Ausgangspunkt — dem protalbinsauren Silber — entspricht.

Wie schon erwähnt, gelingt es, Präparate mit sehr hohem Gehalt an kolloidem Silberoxyd dadurch darzustellen, daß man entweder zur wässerigen Lösung des protalbinsauren Natriums einen Ueberschuß von Natronlauge setzt und hierauf die einem bestimmten Prozentgehalt

entsprechende Menge Silbernitratlösung hinzufügt, oder daß man abwechselnd so lange Silbernitat und Natronlauge in kleinen Anteilen zugibt, bis in einer herausgenommenen Probe sich auf weiteren Zusatz von Silberlösung und Natronlauge ein Niederschlag von Silberoxyd zu bilden beginnt. Da letzteres sich nur sehr langsam absetzt und infolge seiner feinen Verteilung durch jedes Filter geht, so empfiehlt es sich, in einer Probe die Menge von Silbernitrat zu ermitteln, bei welcher die Ausscheidung von unlöslichem Silberoxyd beginnt, und dann in der Hauptmenge entsprechend weniger Silberlösung anzuwenden, damit die Bildung des schwierig zu entfernenden, unlöslichen Oxyds vermieden wird.

Nach ersterer Methode sind die Präparate III und IV, nach letzterer das Präparat V dargestellt worden. Zur Reinigung wurden die alkalischen Lösungen gegen destilliertes Wasser dialysiert und die so erhaltenen Flüssigkeiten der beiden ersten Produkte in vacuo zur Trockne gebracht, jene des dritten im luftverdünnten Raum eingeengt und schließlich mittels absolutem Alkohol gefällt.

Die Präparate III und IV wurden so in Gestalt schwarzbrauner, glänzender, spröder Lamellen erhalten. Das mit Alkohol gefällte Präparat V stellte nach dem Trocknen schwarzbraune, glänzende Körner mit muscheligem Bruche dar. Alle drei Substanzen lösten sich leicht und vollständig in Wasser.

III. 0,3431 g Sbst.: 0,1196 g AgCl. — IV. 0,3417 g Sbst.: 0,1403 g AgCl. — V. 0,4689 g Sbst.: 0,295 g AgCl.

Gef. Ag III 26,23, IV 30,87, V 62,95.

Das Präparat IV hatte nach einjähriger Aufbewahrung seine Löslichkeit in Wasser teilweise verloren. Auf Zusatz einer ganz geringen Menge verdünnter Natronlauge trat wieder vollständige Lösung ein. Die Ursache des partiellen Unlöslichwerdens muß wohl in der organischen Komponente gesucht werden. Protalbinsaures Alkali zeigt nämlich zuweilen unter nicht näher erkannten Bedingungen die Eigenschaft, bei längerem Aufbewahren in Wasser unlöslich zu werden. Durch Zusatz von etwas Natronlauge und gelindes Erwärmen tritt wieder Lösung ein.

Die kolloides Silberoxyd enthaltenden Präparate können unter bestimmten Bedingungen auch zu Organosolen werden, und zwar erhalten sie die Fähigkeit, sich in Alkohol zu lösen, bezw. durch diesen aus konzentrierter wässeriger Lösung nicht gefällt zu werden, wenn die Präparate durch lange dauernde Dialyse gegen Wasser alkaliarm (2—2½ Proz. Natrium) geworden sind. Gibt man zu der-

artigen Lösungen etwas Natronlauge oder Soda hinzu, dann tritt auch die Fällbarkeit durch Alkohol wieder ein.

Bemerkenswert ist ferner die Beständigkeit der Präparate gegen Wärme. Für die Analyse wurden sie bei 100° in vacuo getrocknet und behielten auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit bei.

Wiederholt wurde darauf hingewiesen, daß frisch bereitete Lösungen von kolloidem Silberoxyd (bezw. Hydroxyd) mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium durch Ammoniak entfärbt werden, und daß dann bei der Dialyse das Silber in das Außenwasser diffundiert. Die Diffusion verläuft, wie der folgende Versuch lehrt, ziemlich langsam. Ein Kontrollversuch mit Silberoxyd-Ammoniak zeigte, daß auch hier der Uebertritt des Silbers in das Außenwasser nicht rasch vonstatten geht. 2,875 g protalbinsaures Silber, das bei 100° in vacuo vor der Wägung getrocknet worden war und 0,3967 g Silber = 13,77 Proz. enthielt, wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, Ammoniak im Ueberschuß zugegeben und die Lösung in einen Dialysator gebracht. Das Außenwasser wurde täglich zweimal erneuert und das Diffusat gesammelt. Da das Ammoniak rasch diffundierte, erneuerte man es von Zeit zu Zeit. Nach Verlauf von 6 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, obwohl noch Silber in das Außenwasser überging. Die gesammelten Diffusate wurden mit Salzsäure gefällt, das abgeschiedene Chlorsilber zur Entfernung allenfalls anhängender organischer Substanz mit verdünnter Salpetersäure behandelt und zur Wägung gebracht. Es wog 0,2842 g, entsprechend 0,2139 g Silber. Somit waren in den 6 Tagen 53,9 Proz. vom Gesamtsilbergehalt als Silberoxyd-Ammoniak in das Diffusat übergegangen.

Der Dialysatorinhalt wurde zur Trockne gebracht; er wog 2,5035 g und enthielt nur mehr 6,73 Proz. Silber.

Kolloides Silberoxyd mit lysalbinsaurem Natrium

Wird lysalbinsaures Silber mit der zur Lösung eben erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die in ihrer äußeren Beschaffenheit und in ihrem chemischen Verhalten durchaus der weiter oben beschriebenen alkalischen Lösung von protalbinsaurem Silber gleicht. Bei längerem Stehen färben sich die Lösungen des lysalbinsauren Silbers in Natriumhydroxyd ebenfalls schmutzig-schwarzbraun, wie ich annehme, infolge Ueberganges des zuerst entstandenen **kolloiden Silberhydroxyds in das Hydrosol des Silberoxyds**. Wird die frisch bereitete Lösung mit absolutem Alkohol gefällt, so ist der Niederschlag fast weiß, färbt sich

aber auch bei Lichtabschluß nach einiger Zeit bräunlich. Die so gewonnenen Präparate wurden bei Zimmertemperatur im evakuierten Exsikkator getrocknet und stellten zerrieben hellgraubraune Pulver dar, die sich leicht in Wasser lösten. Diese Lösungen zeigten noch nicht die schwarzbraune Farbe des kolloiden Oxyds, enthielten daher zum größten Teil noch das Silber als Hydroxyd in kolloider Form, doch ergab sich bei Zusatz von Ammoniak, daß bereits etwas durch Reduktion entstandenes, kolloides Silber darin vorhanden war.

VI. 0,3745 g Sbst.: 0,0875 g Ag, 0,0511 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 23,33, Na 4,42.

VII. 0,5143 g Sbst.: 0,043 g H_2O. — 0,4689 g Sbst.: 0,1018 g Ag, 0,1138 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 21,71, Na 7,87, H_2O (bei 100° in vacuo) 8,36.

Auch nach dem Trocknen in vacuo bei 100° behielten die Präparate ihre Löslichkeit in Wasser, doch hatten sie sich dunkelbraun gefärbt.

Zur Darstellung von kolloides Silberoxyd enthaltenden Präparaten unter Anwendung der Dialyse wurde wie bei den mittels protalbinsaurem Natrium dargestellten Produkten (s. o.) verfahren.

Der leichteren Diffusibilität des lysalbinsauren Natriums entsprechend, trat bei länger dauernder Dialyse eine Anreicherung der Präparate an kolloidem Oxyd ein, da dieses nicht diffundiert.

Die so gereinigten Lösungen hinterließen beim Verdunsten in vacuo die Präparate als spröde, fast schwarze Lamellen und Körner, die auch nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum ihre Wasserlöslichkeit behielten und diese Eigenschaft auch nach dreijähriger Aufbewahrung nicht eingebüßt hatten.

VIII. 0,6341 g Sbst.: 0,0396 g H_2O. — 0,5695 g Sbst.: 0,1508 g Ag, 0,0522 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 26,48, Na 2,87, H_2O (bei 100° in vacuo) 6,42.

IX. 0,5349 g Sbst.: 0,1046 g Ag, 0,0318 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 19,55, Na 1,92.

Zwecks Gewinnung silberreicherer Substanzen wurden abgewogene Mengen von lysalbinsaurem Natrium in Wasser gelöst und nun abwechselnd Silbernitrat und Natronlauge zugegeben. Die Menge des Silbernitrats war so bemessen, daß Produkte mit bestimmtem Gehalt an kolloidem Oxyd resultieren mußten. Die in dünner Schicht klaren und durchsichtigen Lösungen wurden behufs Reinigung dialysiert, hierauf im luftverdünnten Raum eingeengt und durch Eintragen in überschüssigen Alkohol gefällt, wobei sich die Produkte in schwarz-

braunen Flocken abschieden, die nach dem Trocknen in vacuo zu einer zerreiblichen Masse zusammenbuken. Die Präparate erwiesen sich nach dreijähriger Aufbewahrung noch vollkommen wasserlöslich.

X. 0,5665 g Sbst.: 0,1251 g Ag, 0,0449 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 20,09, Na 2,57.

XI. 0,3265 g Sbst.: 0,1123 g Ag.

Gef. Ag 34,39.

XII. 0,4081 g Sbst.: 0,2015 g Ag.

Gef. Ag 48,37 (53,25 Ag_2O).

Um die Grenze der Aufnahmefähigkeit des lysalbinsauren Natriums für kolloides Silberoxyd zu ermitteln, wurde schließlich eine Lösung des Salzes bis zur beginnenden Bildung eines Niederschlages von Silberoxyd mit Silbernitrat und Natronlauge versetzt und die Lösung samt dem darin suspendierten Niederschlag der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Nach beendigter Diffusion (Prüfung mit Diphenylamin und Schwefelsäure auf Nitrat im Außenwasser) hatte sich das unlösliche Silberoxyd zum größten Teil auf der Membran des Dialysators als feiner Schlamm abgesetzt. Die kolloide Lösung wurde davon vorsichtig abgegossen, filtriert und dann noch zwei Wochen in Glaszylindern im Dunkeln stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich noch ein geringer Bodensatz gebildet, von dem die schwarze, undurchsichtige Lösung durch Abheben getrennt wurde. Eine Probe derselben, mit Wasser verdünnt, erschien in dünner Schicht schwarzbraun gefärbt und klar. Die Gesamtmenge der kolloiden Silberoxydlösung wurde in vacuo bei 30—40° zur Trockne gebracht und so ein Präparat in fast schwarzen Lamellen mit schwach bläulichem Metallglanz gewonnen. Die Substanz behielt ihre Wasserlöslichkeit ziemlich lange bei. Erst nach einjähriger Aufbewahrung war sie zum größeren Teil unlöslich geworden. Auf Zusatz von etwas alkalihaltigem Wasser trat bei gelindem Erwärmen wieder fast vollständige Lösung ein.

XIII. 0,695 g Sbst.: 0,6778 g AgCl.

Gef. Ag 73,41 (78,84 g Ag_2O).

Wie schon erwähnt, wird beim Stehen von Lösungen, die kolloides Silberhydroxyd oder Oxyd enthalten, ein Teil desselben zu kolloidem Silber reduziert. Ein sicheres Mittel, um die Anwesenheit von kolloidem Silberoxyd bezw. Hydroxyd neben kolloidem Silber in derartigen Lösungen nachzuweisen, bietet neben Ammoniak, welches eine Aufhellung bewirkt (s. o.), das Hydrazinhydrat, das Silberoxyd und -hydroxyd sofort unter Gasentwicklung reduziert, während kolloides Silber dieses Reagens unverändert läßt.

Bemerkenswert ist die große Beständigkeit des durch die Anwesenheit von protalbinsaurem bezw. lysalbinsaurem Natrium geschützten kolloiden Silberoxyds in Lösung wie auch in festem Zustande. In fester Form vertragen die Präparate Temperaturen bis zu 100°, ohne ihre Wasserlöslichkeit einzubüßen. Die wässerigen Lösungen werden beim Kochen nicht gefällt und können jahrelang unverändert im Dunkeln aufbewahrt werden. Ebenso widerstandsfähig sind sie gegen das Gefrieren. Auch durch Schütteln mit Tierkohle werden sie nicht entfärbt. Wässerige Lösungen von Neutralsalzen und ätzende, fixe Alkalien bewirken ebenfalls keine Ausscheidung des Kolloids, im Gegensatz zu auf anorganischem Wege dargestellten kolloiden Substanzen, die durch derartige Eingriffe rasch in die unlöslichen Modifikationen umgewandelt werden.

Eine etwas geringere Widerstandsfähigkeit zeigen die vorstehend beschriebenen Substanzen gegen Schwefelammonium.

Präparate, die bis zu 25—30° Silber (als Oxyd) enthalten, bleiben in wässeriger Lösung auf Zusatz von Schwefelammonium vollkommen klar und können auch gekocht werden, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Gibt man aber vor oder nach dem Zusatz des Schwefelammoniums konzentrierte Natronlauge zu, so fallen schwarze Flocken von unlöslichem Schwefelsilber aus.

Die mehr als 30 Proz. Silber enthaltenden Präparate werden in wässeriger Lösung durch Schwefelammonium auch ohne Zusatz von Aetzalkali gefällt. Aehnlich verhält sich auch Hydrazinhydrat, das silberoxydarme Lösungen in solche von kolloidem Silber überführt, während es aus Lösungen hochprozentiger Präparate, besonders rasch bei Gegenwart von ätzendem Alkali, unlösliches Silber abscheidet."

Das kolloide Silber wird nun aus den so hergestellten Präparaten folgenderweise bereitet.

„Darstellung von kolloidem Silber mittels protalbinsaurem Natrium

Ia.[45]) Zur Gewinnung eines Präparates mit niedrigem Gehalt an kolloidem Silber wurde das in der Mitteilung „über kolloides Silberoxyd" beschriebene Präparat Nr. II (mit 14,65 Proz. Silber) in

[45]) Mit a sind jene Präparate bezeichnet, welche direkt aus protalbinsaurem und lysalbinsaurem Silber oder aus Silbernitrat und den beiden Natriumsalzen entstehen. Unter b sind die daraus durch Fällung mit Säuren erhaltenen, in Wasser unlöslichen Produkte und unter c die aus diesen durch Lösen in Alkali gewonnenen, silberreichen, wieder in Wasser löslichen Substanzen beschrieben.

Wasser gelöst, mit etwas Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr 1/2 Stunde war die Reduktion des Oxyds beendigt und die in dünner Schicht rein gelbbraune Farbe des gelösten kolloiden Silbers aufgetreten. Als eine Probe der Lösung mit einem Tropfen Hydrazinhydrat nicht mehr reagierte, wurde sie abgekühlt und zur Entfernung des überschüssigen Alkalis der Dialyse gegen Wasser unterworfen.

Im Diffusat war Silber auch nicht in Spuren nachzuweisen. Hierauf wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in einer flachen Glasschale eingedampft und so das Präparat als schwarze, glänzende, an der Gefäßwand haftende Kruste erhalten, die beim mechanischen Ablösen in ein tief schwarzbraunes, glänzendes, grobkörniges Pulver zerfiel, das sich leicht und vollständig in Wasser löste.

0,4947 g Sbst.: 0,0537 g H_2O. — 0,437 g Sbst.: 0,0663 g Ag, 0,0538 g Na_2SO_4.

Gef: Ag 15,17, Na 3,99, H_2O (bei 100° in vacuo) 10,85.

Die wässerige Lösung der Substanz wird durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in dunkelrotbraunen Flocken gefällt, die sich sowohl in einem Ueberschuß der Säure, als auch in Natronlauge mit der ursprünglichen Farbe wieder lösen. Verdünnte Salzsäure bewirkt ebenfalls Fällung, die sich aber im Ueberschuß der Säure, im Gegensatz zur Essigsäure, nicht mehr löst. Natronlauge löst den durch Salzsäure entstandenen Niederschlag wieder auf. Wird die Fällung und Wiederauflösung mit einem größeren Ueberschuß von Säure und Alkali bei ein und derselben Lösung zweimal hintereinander ausgeführt, dann ist die auf nochmaligen Säurezusatz erfolgende Fällung, die sich äußerlich nicht von den vorhergegangenen unterscheidet, nicht mehr in Natronlauge löslich. Das kolloide Silber hat sich hierbei durch Elektrolyt-Wirkung, die durch die auftretende Neutralisationswärme verstärkt wurde, in die unlösliche Modifikation verwandelt. Ob hierbei auch das organische Kolloid irgendwelche Veränderung erleidet, konnte nicht festgestellt werden.

Wie die nachfolgenden Versuche lehren, zeigt übrigens das Präparat gegen Elektrolyte eine ungewöhnliche Beständigkeit im Vergleich zu dem nach anderen Methoden dargestellten kolloiden Silber. Wird zu seiner wässerigen Lösung gesättigte Kochsalzlösung selbst in großem Ueberschuß zugegeben, so ist keine Veränderung zu bemerken. Erst beim Erhitzen der Mischung im Wasserbade tritt Trübung und schließlich Abscheidung eines braunen Niederschlages ein, der sich in Alkalien nicht löst.

Eine ungefähr 10 prozentige wässerige Lösung von sekundärem Natriumphosphat, der Lösung des Präparates in großem Ueberschuß zugesetzt, bewirkt ebenfalls in der Kälte keine Veränderung; in der Wärme entsteht nach kurzer Zeit eine Farbenänderung nach Schmutzigbraun, jedoch keine Fällung. Chlorkalziumlösung im Ueberschuß ist in der Kälte wirkungslos, in der Wärme tritt Ausscheidung eines braunen Niederschlages ein, der alles Silber enthält und sich in Alkalien nicht löst.

Ib. Die wässerige Lösung des vorstehend beschriebenen Präparates wurde vorsichtig mit verdünnter Essigsäure versetzt (ein Ueberschuß ist zu vermeiden), der entstandene Niederschlag auf dem Filter gesammelt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat war frei von Silber. Die in feuchtem Zustande schwarzbraune Fällung stellte nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine glanzlose, grünlichbraune Masse dar, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo in wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien mit leuchtend gelbbrauner Farbe löste.

0,4962 g Sbst.: 0,0055 g H_2O. — 0,4786 g Sbst.: 0,0955 g Ag.

Gef. Ag 19,96, H_2O (bei 100° in vacuo) 1,11.

IIa. Dieses und die folgenden Präparate wurden nach der eingangs beschriebenen zweiten Methode, Zugabe einer bestimmten Menge Silbernitratlösung zu dem mit überschüssiger Natronlauge versetzten protalbinsauren Natrium, Reduktion durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade und nachfolgende Reinigung mittels Dialyse, dargestellt.

Die Menge des Silbernitrats war in vorliegendem Falle auf ein 30 Proz. Silber enthaltendes Präparat berechnet worden. Wie aus der Analyse ersichtlich, ist der tatsächliche Gehalt an Silber etwas höher, da bei der Dialyse stets ein Verlust an diffusibler, organischer Substanz stattfindet. Das Präparat bildete in festem Zustande metallisch glänzende, graphitartige Lamellen und Körner, die sich leicht in Wasser lösten.

0,467 g Sbst.: 0,154 g Ag.

Gef. Ag 32,97.

IIb. Die Substanz wurde durch Fällung mit verdünnter Essigsäure dargestellt. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie schwarze, glänzende Körner dar, die sich nicht in Wasser und Alkohol, leicht aber in wässerigen Alkalien lösten.

0,4944 g Sbst.: 0,0298 g H_2O (bei 100° in vacuo). — 0,4555 g Sbst.: 0,1947 g Ag. — 0,3207 g Sbst.: 0,3612 g CO_2, 0,1153 g H_2O.

Gef. Ag 42,74, C 30,72, H 3,99, H_2O 6,02.

Für die organische Substanz, abzüglich des Metalls, ergibt sich folgende Zusammensetzung:

C 53,59, H 7,64.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, zeigt die organische Komponente denselben Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt wie die Protalbinsäure. Die durch Oxydation entstehenden Produkte scheinen demnach beim Ansäuern in der wässerigen Lösung zu verbleiben.

IIIa. Wurde wie Präparat IIa gewonnen. Auf 1 Teil protalbinsaures Natrium kommen 1,6 Teile Silbernitrat, entsprechend einem Gehalt von 50 Proz. kolloidem Silber. Die kolloides Silberoxyd enthaltende Mischung wurde auf dem Wasserbade im Kolben und öfterem Umschütteln vorsichtig behufs Reduktion erwärmt, bis die Hydrazinprobe das Ende der Reaktion anzeigte. Bei zu langem Erwärmen wird ein Teil des Silbers unlöslich ausgeschieden. Das Produkt bildete fast schwarze Körner und Blättchen mit bläulichgrünem Metallglanz, die sich im Wasser vollständig lösten.

0,5784 g Sbst.: 0,4067 g AgCl.

Gef. Ag 52,91.

Die wässerige Lösung der Substanz war nach zweimaligem Gefrieren und Wiederauftauen völlig unverändert, während eine Lösung von käuflichem Argentum colloidale nach zweimaligem Einfrieren in die unlösliche Modifikation umgewandelt worden war.

IVb. Wurde aus 1 Teil protalbinsaurem Natrium (von anderer Darstellung herrührend), 1,7 Teilen Silbernitrat und Natronlauge bereitet. Die dialysierte Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, lieferte nach dem Auswaschen und Trocknen schwarze Körner mit grünlichblauem Metallglanz, leichtlöslich in wässerigen Alkalien.

0,5246 g Sbst.: 0,3658 g Ag.

Gef. Ag 69,72.

Bei der Fällung mit verdünnter Schwefelsäure war ein beträchtlicher Teil der organischen Substanz in das wässerige Filtrat übergegangen, daher die Erhöhung des Silbergehalts in der Fällung. Silber war im Filtrat nicht nachweisbar.

Va. Wurde wie Präparat IIIa erhalten.

Nach beendigter Diffusion hatte die Lösung eine geringe Menge unlösliches Silber abgeschieden, von dem durch Filtration und Absetzenlassen getrennt wurde. Nach dem Eindunsten der Lösung hinterblieb die Substanz als am Boden der Schale festhaftende Schicht, die nach dem Ablösen als grobkörniges, sprödes, dunkelstahl-

blaues Pulver mit lebhaftem Metallglanz erschien, das sich leicht und vollständig in Wasser löste. Enthalten die Lösungen bei sehr lange dauernder Dialyse nur mehr wenig Alkali, so kann es vorkommen, daß während des Eindampfens auf dem Wasserbade ein Teil des Silbers infolge Neutralisation des Alkalis durch die sauren Verbrennungsprodukte des Leuchtgases unlöslich abgeschieden wird. Um dies zu verhindern, empfiehlt es sich, während des Eindunstens der Flüssigkeit ein paar Tropfen verdünnter Sodalösung zuzusetzen.

0,5027 g Sbst.: 0,0134 g H_2O. — 0,4848 g Sbst.: 0,3044 g Ag, 0,04 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 62,79, Na 2,67, H_2O 2,66 (bei 100° in vacuo).

Die wässerige Lösung des Präparats wird durch verdünnte Essigsäure und Schwefelsäure in dunkelbraunen Flocken gefällt, die aber nur von einem Ueberschuß der ersteren Säure wieder gelöst werden. Auch Natronlauge löst die durch Säuren erzeugten Niederschläge mit der ursprünglichen Farbe wieder auf. Wird die Lösung vorher mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure angesäuert, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der alles Silber enthält, sich aber in Natronlauge nicht mehr löst (elektrolytische Wirkung).

Gibt man zur wässerigen Lösung der Substanz gesättigte Kochsalzlösung in starkem Ueberschuß, so bemerkt man schwache Trübung; beim Erwärmen fallen dunkle Flocken aus, die sich in Alkali nicht mehr lösen. Der in der Flüssigkeit fein verteilte Niederschlag zeigt schwach violette Färbung. Zusatz von sekundärem Natriumphosphat zur ursprünglichen Lösung bewirkt in der Kälte keine Veränderung. Beim Erwärmen tritt Farbenwechsel von Gelbbraun in Violettblau und schließlich in Grün ein, worauf unlösliches Silber auszufallen beginnt. Chlorkalziumlösung im Ueberschuß erzeugt sofort einen alkaliunlöslichen, braunflockigen Silberniederschlag.

Verdünntes Schwefelammonium färbt die Lösung schwarzbraun; Fällung tritt auch in der Wärme nicht ein. Nimmt man konzentriertes Schwefelammonium, so fallen schwarze Flocken aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Der Niederschlag war auch in reinem Wasser unlöslich.

Vb. Wird die wässerige Lösung der vorstehend beschriebenen Substanz mit verdünnter Essigsäure gefällt und der dunkelbraune Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet, so geht er in ein graublaues, metallglänzendes, grobkörniges Pulver über, das sich nicht

in Wasser, leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst und seine Alkalilöslichkeit auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo behält.

0,5875 g Sbst.: 0,0145 g H_2O. — 0,56 g Sbst.: 0,41 g Ag.
Gef. Ag 73,23, H_2O 2,47..

Darstellung von kolloidem Silber mit lysalbinsaurem Natrium

Ia. Das in der Mitteilung „über kolloides Silberoxyd" beschriebene Präparat Nr. VIII (26,48 Proz. Ag) wurde, wie das oben beschriebene Präparat Ia (mit protalbinsaurem Natrium) durch Erwärmen mit Natronlauge reduziert.

Die mittels Dialyse gereinigte Lösung lieferte nach dem Eindampfen das Produkt als an der Glasschale haftende Kruste, die beim Ablösen in glänzende, schwach bläulich schimmernde, wasserlösliche Lamellen zerfiel. Die wässerige Lösung ist in dicker Schicht schwarz und undurchsichtig, in dünner Schicht zeigt sie die charakteristische, leuchtend gelbbraune Farbe des kolloiden Silbers.

0,5083 g Sbst: 0,0336 g H_2O. — 0,4724 g Sbst.: 0,1262 g Ag, 0,072 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 26,72, Na 4,94, H_2O (bei 100° in vacuo) 6,61.

Verdünnte Essigsäure erzeugt in der Lösung einen schwarzbraunen, flockigen Niederschlag, der sich im Säureüberschuß wieder löst. Verdünnte Salzsäure fällt ebenfalls, ein Ueberschuß davon löst aber die Fällung nicht wieder auf. Auch in der durch überschüssige Essigsäure erhaltenen Lösung bewirkt Salzsäure die Abscheidung brauner Flocken. Diese Niederschläge lösen sich sämtlich in Natronlauge mit der ursprünglichen Farbe der Lösung wieder auf. Gesättigte Kochsalzlösung und 10prozentige Natriumphosphatlösung in großem Ueberschuß lassen bei Zimmertemperatur die Lösung unverändert. Beim Erwärmen färbt sich die kochsalzhaltige Lösung graugrün und trübt sich. Nach einiger Zeit fällt alkaliunlösliches Silber in braunen Flocken aus.

Chlorkalziumlösung ruft in der Kälte schwache Trübung hervor; beim Erwärmen tritt Farbenwechsel nach Grün und Abscheidung des Silbers ein.

Verdünntes Schwefelammonium färbt die Lösung schwarzbraun, sie bleibt aber auch beim Erwärmen klar. Konzentriertes Schwefelammonium fällt in der Kälte ebenfalls nicht, in der Wärme verursacht es Trübung und nach einiger Zeit Bildung schwarzer Flocken.

Ib. Auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure zur wässerigen Lösung des vorstehend beschriebenen Präparats scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, der neben organischer Substanz alles Silber enthält. Getrocknet stellt er eine glanzlose, amorphe, dunkelbraune, leicht zerreibliche Masse dar, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo in Alkalien löst.

0,33 g Sbst.: 0,0117 g H_2O. — 0,3146 g Sbst.: 0,208 g Ag.
Gef. Ag 66,11, H_2O 3,54.

IIa. Lysalbinsaures Natrium, in Wasser unter Zugabe von Natronlauge gelöst, wurde mit so viel Silbernitratlösung versetzt, daß ein mindestens 45 Proz. Silber enthaltendes Präparat resultieren mußte. Infolge etwas zu langen Erwärmens auf dem Wasserbade hatte sich etwas unlösliches Silber abgesetzt. Durch Eindampfen der gereinigten Lösung bei 40—50° wurde ein Produkt erhalten, das beim Ablösen von der Gefäßwand in ein stahlblaues Pulver mit starkem Metallglanz zerfiel. Er löste sich vollständig in Wasser.

0,3605 g Sbst.: 0,1897 g Ag.
Gef. Ag 52,12.

IIb. Die Lösung des Präparats IIa wurde bei 30—40° mit Essigsäure gefällt. Der dunkelbraune Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen in graublaue, alkalilösliche Metallkörner, die in Wasser ganz unlöslich waren.

0,4657 g Sbst.: 0,409 g Ag.
Gef. Ag 85,67.

IIc. Behufs Prüfung, ob sich auch ein sehr hochprozentiges Präparat von kolloidem Silber in beständiger, wasserlöslicher Form auch im festen Zustande erhalten ließe, wurde ein Teil des Präparats IIb noch feucht in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung im Dialysator vom Alkaliüberschuß befreit und hierauf in vacuo über Schwefelsäure bei gelinder Wärme verdunstet. Die an der Schale festhängende Kruste wurde mechanisch losgelöst und lieferte ein stark metallisch glänzendes, graublaues, grobes Pulver, das sich in Wasser vollständig löste.

0,6106 g Sbst.: 0,5203 g Ag.
Gef. Ag 85,21.

Wie aus der Analyse zu entnehmen ist, wurde der Silbergehalt durch den Alkalizusatz nur um Weniges herabgedrückt. Die wässerige Lösung des Präparats blieb nach zweimaligem Gefrieren vollständig unverändert.

Vorsichtiger Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure bewirkt Fällung des kolloiden Silbers, das sich in Natronlauge wieder löst. Nimmt man zur Fällung einen größeren Säureüberschuß, so wird der Niederschlag alkaliunlöslich (Elektrolytwirkung), Kochsalz- und Chlorkalziumlösung erzeugen schon in der Kälte einen in Alkalien unlöslichen, braunen Silberniederschlag. Natriumphosphatlösung ruft auch im Ueberschuß keine Fällung hervor.

Nach zweijähriger Aufbewahrung war das Präparat zum Teil in Wasser unlöslich geworden. Auf Zusatz von ein paar Tropfen stark verdünnter Natronlauge ging es bei gelindem Erwärmen wieder vollständig in Lösung.

IIIa. Wurde wie das Präparat IIa dargestellt. Auf 1 Teil lysalbinsaures Natrium kamen 1,6 Teile Silbernitrat (= 50 Proz. kolloides Silber). Stahlblaue, lebhaft glänzende, wasserlösliche Körner und Blättchen.

0,5159 g Sbst.: 0,3665 g AgCl, 0,0315 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 53,47, Na 1,98.

IVa. Es wurden dieselben Mengenverhältnisse an Alkalisalz und Silbernitrat wie vorstehend angewandt. Die Lösung hatte während des Erwärmens eine geringe Menge unlösliches Silber abgesetzt. Die mittels Dialyse gereinigte Flüssigkeit wurde nicht zur Trockne eingedampft, sondern nur konzentriert und dann mit Alkohol im Ueberschuß gefällt. Der Niederschlag geht beim Trocknen in eine glanzlose, amorphe, dunkelbraune, zerreibliche Masse über, die sich in ihrer äußeren Beschaffenheit wesentlich von den durch Eindampfen gewonnenen Präparaten unterscheidet. Das Produkt war in Wasser leicht und vollständig löslich und behielt diese Eigenschaft auch nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung.

0,6413 g Sbst.: 0,4677 g AgCl, 0.0964 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 54,88, Na 4,86.

In Bezug auf seine Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren und Neutralsalze steht das Präparat ungefähr in der Mitte zwischen den Präparaten Ia und IIc.

IVb. Die Lösung der vorstehenden Substanz, mit Essigsäure ausgefällt, lieferte einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Trocknen in vacuo in ein metallisch glänzendes, blaugraues Pulver zerfiel, das sich in wässerigen Alkalien vollständig löste. Diese Löslichkeit blieb auch nach dem Erhitzen in vacuo auf 100° und nach langer Aufbewahrung erhalten.

0,3327 g Sbst.: 0,2793 g Ag.

Gef. Ag 83,94.

Va. Um zu Präparaten mit noch höherem Silbergehalt zu gelangen, wurde die Menge des anzuwendenden Silbernitrats erhöht, und zwar kamen auf 1 Teil des lysalbinsauren Natriums 3,2 Teile Silbernitrat (= 2 Teile Ag = 66 Proz. Ag). Die Silbernitratlösung wurde in die alkalische Salzlösung portionsweise, abwechselnd mit Natronlauge, eingetragen. Ein Teil blieb als Silberoxyd ungelöst. Es wurde durch Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduktion des Silbers erwärmt und dann dialysiert.

Es hatte sich etwas unlösliches Silber gebildet und als dunkler Schlamm auf der Membran des Dialysators abgesetzt. Durch vorsichtiges Abgießen vom Bodensatze und Filtrieren wurde eine in dünner Schicht klare, intensiv gelbbraune Lösung erhalten, die bei 50—60° auf dem Wasserbade unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Sodalösung eingedunstet wurde. Das Präparat hinterblieb als an den Gefäßwänden haftende Kruste, die beim Ablösen in ein grobes Pulver mit prächtigem, grünlichblauem Metallglanz überging, das sich in Wasser vollständig auflöste. Nach Verlauf von 2 Jahren war die Löslichkeit in Wasser nur mehr teilweise vorhanden. Auf Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge trat bei gelindem Erwärmen wieder gänzliche Lösung des Präparates ein.

0,3949 g Sbst.: 0,3659 g AgCl.

Gef. Ag 69,73.

Vb. Die wässerige Lösung vorstehender Substanz gab mit Essigsäure einen tiefbraunen, flockigen Niederschlag, der beim Trocknen im luftverdünnten Raume in hellgraue, grünlich schimmernde, schwere Metallkörner umgewandelt wurde, die sich in verdünnter Natronlauge lösten. Nach eintägigem Stehen dieser Lösung hatte sich nur eine ganz geringe Menge unlöslich gewordenes Silber abgeschieden. Die für die Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° in vacuo getrocknet. Sie hatte hierbei ihre Alkalilöslichkeit zum größeren Teil eingebüßt.

0,4904 g Sbst.: 0,4596 Ag.

Gef. Ag 93,16.

Nach zweijähriger Aufbewahrung löste sich die exsikkatortrockene Substanz nur mehr teilweise in verdünnter Natronlauge mit grünlichbrauner Farbe. Das unlöslich gewordene Silber schied sich als schwarzes Pulver ab.

VIb. Wie aus dem Verhalten der vorstehend beschriebenen Präparate gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze hervorgeht, steht

die Beständigkeit des kolloiden Silbers gegen diese Reagenzien in direktem Verhältnisse zum Gehalt der Präparate an organischer Substanz. Je höher der Gehalt an Silber und je niedriger dementsprechend die Menge des organischen Bestandteils ist, desto leichter bewirken Elektrolyte die Umwandlung des Silbers in die unlösliche Modifikation. Diese schützende Wirkung des im lysalbinsauren Natrium enthaltenen organischen Kolloids erhellt aus den nachfolgenden Versuchen:

10 g lysalbinsaures Natrium wurden mit überschüssiger Natronlauge und 17 g Silbernitrat, in Wasser gelöst, gemischt und in der schon beschriebenen Weise weiter behandelt.

Die durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure gefällt und ein Teil des ausgewaschenen Niederschlages für die Silberbestimmung zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 100° in vacuo getrocknet und so in grünlichgrauen Metallkörnern erhalten.

0,4502 g Sbst.: 0,0084 g H_2O. — 0,4406 g Sbst.: 0,3855 g Ag.
Gef. Ag 87,67, H_2O (bei 100° in vacuo) 1,86.

VI c. Der Niederschlag (VI a) mußte aus äußeren Gründen bis zu seiner Verarbeitung einige Tage in feuchtem Zustande aufbewahrt werden. Nach Verlauf dieser Zeit erwies er sich in verdünnter Sodalösung nur schwierig, in Natronlauge leicht löslich. Auch von wässeriger Seifenlösung wurde eine Probe der Fällung leicht aufgenommen. Wie aus Versuch II c hervorgeht, können die durch Fällung mit Säuren erhaltenen, hochprozentigen Niederschläge von kolloidem Silber durch Alkali in feste, wasserlösliche Form übergeführt werden. Die Präparate sind jedoch gegen Elektrolyte relativ empfindlich. Durch Zusatz des schützenden, organischen Kolloids mußte sich die Beständigkeit des kolloiden Silbers erhöhen lassen, was auch dadurch gelang, daß dem erwähnten, noch feuchten Niederschlage ungefähr ein Zehntel seines Trockengewichts an lysalbinsaurem Natrium in wässeriger Lösung zugesetzt wurde. Das Salz löste den Niederschlag zum größeren Teil auf, der Rest wurde durch ein paar Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht. Die so erhaltene Flüssigkeit lieferte durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade das Präparat als grobkörniges Pulver mit schön blauem Metallglanz, leichtlöslich in Wasser.

0,7438 g Sbst.: 0,0146 g H_2O. — 0,7026 g Sbst.: 0,5602 g Ag.
Gef. Ag 77,74, H_2O (bei 100° in vacuo) 1,98.

Die wässerige Lösung zeigte sich gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze erheblich beständiger als jene des weiter oben beschriebenen Präparats II c.*

b) Herstellung von kolloidem Gold (101)

Das kolloide Gold wird direkt aus Goldchlorid und protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium erhalten.

„Darstellung von kolloidem Gold mit protalbinsaurem Natrium.

a)[46] 4 Teile Protalbinsäure wurden in 24 Teilen 5prozentiger, wässeriger Natronlauge gelöst und 1,7 Teile Goldchlorid, ebenfalls in Wasser gelöst, zugegeben. Hierbei entstand ein starker, käsig flockiger, gelber Niederschlag eines noch nicht näher untersuchten Goldsalzes der Protalbinsäure. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbten sich Lösung und Niederschlag allmählich rot, aber erst nach mehrstündigem Erwärmen und weiterem Zusatz von Natronlauge war die Hauptmenge der Fällung wieder gelöst. Die im auffallenden Lichte undurchsichtige, im durchfallenden in dünner Schicht tiefrote Flüssigkeit wurde durch Dialyse gegen destilliertes Wasser gereinigt. In den Diffusaten konnte Gold nicht nachgewiesen werden, es war somit alles Goldchlorid in kolloides Gold übergegangen. Nachdem überschüssige Natronlauge und Chlornatrium wegdiffundiert waren, wurde der Dialysatorinhalt von einer geringen Menge durch kolloides Gold rot gefärbter Flocken abfiltriert, die in dünner Schicht klare Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und durch Eingießen in das mehrfache Volumen Alkohol das Goldpräparat in schweren, dunkelroten Flocken gefällt, die nach dem Trocknen in vacuo in eine glanzlose, braunviolette, zerreibliche Masse übergingen. Nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung war die Substanz noch leicht und vollständig mit prächtig roter Farbe in Wasser löslich und behielt diese Eigenschaft auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo.

0,3969 g Sbst.: 0,0841 g Au, 0,0355 g Na_2SO_4.
Gef. Au 21,19, Na 2,90.

Auf Zusatz von Hydrazinhydrat zur wässerigen Lösung des Präparats trat keine Veränderung ein. Gelbes Schwefelammonium wirkte auf die Lösung nicht merklich ein. Erst auf Zusatz eines großen Ueberschusses entsteht Farbenumschlag nach Violett und Trübung. Wird diese Mischung erwärmt, so scheiden sich schwarze, goldhaltige Flocken ab. Metallisches Quecksilber entzieht der Lösung auch bei sehr langer Versuchsdauer kein Gold.

[46]) Die Gruppierung der einzelnen Präparate nach a, b und c ist dieselbe wie in der vorstehenden Mitteilung „über kolloides Silber".

b) Säuert man die wässerige Lösung des vorstehend beschriebenen Präparats vorsichtig mit verdünnter Essigsäure an, so scheidet sich ein flockiger, schwerer, dunkler Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol und nachfolgendem Trocknen in Form von schmutzigvioletten, zerreiblichen Stücken erhalten wurde, die in Wasser unlöslich waren, sich aber mit Leichtigkeit schon in der Kälte in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit der schön roten Farbe des kolloiden Goldes lösten. Die Alkalilöslichkeit blieb auch nach dem Erhitzen der exsikkatortrockenen Substanz auf 100° in vacuo erhalten.

0,323 g Sbst.: 0,0875 g Au.

Gef. Au 27,08.

Darstellung von kolloidem Gold mit lysalbinsaurem Natrium.

Ia. Lysalbinsaures Natrium (10 Teile) wurde in wässeriger Lösung mit einer konzentrierten Goldchloridlösung (8 Teile) versetzt. Es entstand ein reichlicher, käsiger, gelber Niederschlag, der sich auf Zusatz einer genügenden Menge 10prozentiger Natronlauge bei gelindem Erwärmen wieder löste, wobei sich die Flüssigkeit rot zu färben begann. Es wurde noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung in dünner Schicht intensiv rubinrot gefärbt war.

Sie wurde mittels Dialyse gereinigt. In den Diffusaten war Gold enthalten, die Reduktion somit infolge zu kurzen Erwärmens keine vollständige. Nachdem das Außenwasser frei von Natronlauge, Chlornatrium und Gold geworden war, wurde der Dialysatorinhalt filtriert, eingeengt und mit Alkohol im Ueberschuß gefällt. Die Fällung gab getrocknet ein glanzloses, dunkelbraunviolettes, in Wasser mit schöner roter Farbe lösliches Pulver, das seine Wasserlöslichkeit auch nach langem Liegen unverändert beibehielt. Hydrazinhydrat ist auf die Lösung ohne Wirkung, ein Zeichen, daß kein unreduziertes Gold in der Substanz vorhanden ist.

0,5259 g Sbst.: 0,0582 g H_2O. — 0,4562 g Sbst.: 0,1268 g Au, 0,0776 g Na_2SO_4.

Gef. Au 27,79, Na 5,51, H_2O (bei 100° in vacuo) 11,06.

(Für die Analysen wurden sämtliche Präparate bei 100° in vacuo getrocknet.)

IIa. Lysalbinsaures Natrium und Goldchlorid wurden in denselben Mengenverhältnissen wie vorstehend angewendet. Die Lösung

des Natriumsalzes war mit einem größeren Ueberschuß von Natronlauge und dann erst mit Goldchlorid versetzt worden. Die Ausscheidung eines Niederschlages trat unter diesen Umständen nicht ein. Die sich allmählich rotbraun färbende Lösung wurde unter zeitweiligem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Hydrazinhydrat nicht mehr reagierte. Während des Erhitzens hatte sich eine geringe Menge unlöslichen Goldes als schwerer, dunkelrotvioletter Schlamm abgesetzt. Die dialysierte Lösung wurde auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme verdampft und so eine an der Wand der Glasschale festhaftende Kruste erhalten, die beim mechanischen Ablösen ein schwach glänzendes, dunkelrotbraunes Pulver lieferte, das von Wasser mit der charakteristischen roten Farbe leicht und vollständig aufgenommen wurde.

0,3427 g Sbst.: 0,1046 g Au.

Gef. Au 30,52.

Die wässerige Lösung des Präparats gab auf Zusatz von verdünnter Essigsäure oder Salzsäure einen blauvioletten, feinpulverigen Niederschlag, der sich in Alkalien mit der ursprünglichen Rubinfarbe wieder löste.

III a. Das Präparat wurde wie das vorhergehende dargestellt, auch kamen dieselben Mengen an Natriumsalz und Goldchlorid zur Anwendung. Nach beendigter Dialyse wurde die Lösung vorsichtig eingedampft. Die Substanz hinterblieb in der Schale als festhängender Ueberzug, der in ein grobes, dunkelbraunes Pulver mit schwachem, rotviolettem Metallglanz zerfiel und sich leicht in Wasser löste. Das Präparat blieb auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo wasserlöslich.

0,5052 g Sbst.: 0,0444 g H_2O. — 0,291 g Sbst.: 0,1199 g Au. — 0,4529 g Sbst.: 0,1871 g Au, 0,0618 g Na_2SO_4.

Gef. Au 41,20, 41,31, Na 4,42, H_2O (bei 100° in vacuo) 8,79.

10 g dieser Substanz wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Der in dunklen Flocken ausfallende, das kolloide Gold enthaltende Niederschlag buk zu schwarzen Klumpen zusammen, die beim Auswaschen mit Wasser in ein feines Pulver übergingen. Die Fällung (III b) wurde noch feucht in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und, um ihre Beständigkeit gegen Elektrolyte zu erhöhen, mit 0,3 g lysalbinsaurem Natrium (III c) versetzt. Die in dünner Schicht prächtig rote Lösung wurde zur Entfernung überschüssigen Alkalis gegen Wasser dialysiert und dann auf dem Wasser- bei 50--60° zur Trockne gebracht. Die feste Substanz ging

beim Herausnehmen aus der Schale in ein aus Lamellen und Körnchen bestehendes dunkelbronzeglänzendes Pulver über, das sich leicht mit der Farbe des kolloiden Goldes in Wasser löste.

0,6675 g Sbst.: 0,5118 g Au.

Gef. Au 76,67.

IV a. 11 Teile lysalbinsaures Natrium wurden in verdünnter, überschüssiger Natronlauge gelöst, 17 Teile Goldchlorid zugegeben und die Mischung erhitzt. Die Reaktion gestaltete sich ziemlich heftig. Die Lösung färbte sich anfänglich blauviolett, doch ging die Färbung bei längerem Erwärmen in Rotviolett über. Etwas Gold hatte sich hierbei unlöslich abgeschieden. Die davon getrennte und dialysierte Lösung wurde eingedampft und lieferte die Substanz als schwarzbraunes Pulver mit schwach violettem Metallglanz, das sich mit rotvioletter Farbe in Wasser löste.

0,4291 g Sbst.: 0,1848 g Au.

Gef. Au 43,06.

Die wässerige Lösung des Präparats gibt, vorsichtig mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure versetzt, einen dunklen, flockigen Niederschlag, der ein Gemisch von kolloidem Gold und organischem Kolloid darstellte, löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Wurde die Lösung mit einem Ueberschuß einer der beiden Säuren versetzt, so ging die Farbe der Lösung von Rotviolett in Blauviolett über, und der ausfallende Niederschlag, der alles Gold enthielt, löste sich nicht mehr in Natronlauge.

Zusatz von Chlorbarium, auch im Ueberschuß, brachte in der Lösung des Präparats keine Veränderung hervor. Chlorkalzium veränderte die Farbe der Lösung von Rot in Blau, und nach längerem Stehen schied sich alkaliumlösliches Gold als feines, schwarzes Pulver ab.

Va. Bei den bisher beschriebenen Versuchen war vorher durch Dialyse gereinigtes lysalbinsaures Natrium, von verschiedenen Darstellungen herrührend, verwendet worden. Um zu prüfen, ob sich auch mittels roher, nicht durch Diffusion von beigemengten Alkalisalzen befreiter alkalischer Lösungen von Lysalbinsäure kolloides Gold enthaltende Präparate darstellen lassen, wurden 20 g käufliches Eialbumin mit einer Lösung von 6 g Aetznatron in 200 g Wasser in der Wärme gelöst, filtriert und die Protalbinsäure mit verdünnter Essigsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff und anderen flüchtigen Substanzen befreit und hierauf die Hälfte dieser die Lysalbinsäure enthaltenden Flüssigkeit mit über-

schüssiger Natronlauge und 8 g Goldchlorid versetzt. Schon nach kurzem Stehen in der Kälte trat Rotfärbung infolge Reduktion ein. Die im Kolben befindliche Lösung erwärmte man dann sehr vorsichtig unter häufigem Schütteln 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei hatte sich etwas unlöslich gewordenes Gold abgeschieden. Trotz der Anwesenheit eines Ueberschusses von Natronlauge und Natriumazetat war fast das gesamte Goldchlorid in kolloides Gold übergegangen, das durch die Anwesenheit der Lysalbinsäure vor der fällenden Wirkung des Alkalis geschützt worden war. Die in dünner Schicht prachtvoll rote Lösung wurde dialysiert und dann auf dem Wasserbade langsam eingedunstet. Die feste Substanz besaß das Aussehen des vorstehend beschriebenen Präparats (IV a). Es war auch nach dem Trocknen bei 100° in vacuo wasserlöslich geblieben.

0,6252 g Sbst.: 0,2959 g Au.

Gef. Au 47,32.

V b. Aus der wässerigen Lösung der Substanz fiel durch Essigsäure ein dunkler Niederschlag aus, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen in vacuo über Schwefelsäure in eine dunkelrotbraune, schwach bronzeglänzende Masse verwandelte, die in Wasser ganz unlöslich war und sich in wässerigem Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo leicht und vollständig mit der Farbe des kolloiden Goldes löste.

0,3192 g Sbst.: 0,2438 g Au.

Gef. Au 76,37.

VI c. Zur wässerigen Lösung von 15 g lysalbinsaurem Natrium wurden Natronlauge und 17 g Goldchlorid, in Wasser gelöst, gegeben, auf dem Wasserbade erwärmt und die reduzierte Goldlösung nach der Dialyse mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag von kolloidem Gold und organischer Substanz wurde, nachdem er ausgewaschen worden war, in verdünnter Natronlauge gelöst und der Ueberschuß der letzteren mittels Dialyse beseitigt.

Die kolloide Goldlösung, bei 50—60° eingedampft und in vacuo getrocknet, hinterließ in der Schale eine glänzende Kruste, die beim mechanischen Ablösen in ein grobkörniges, braunes Pulver mit Bronzeglanz zerfiel. Es war in Wasser leicht löslich. Die Ausbeute betrug 15 g.

1,4088 g Sbst.: 0,0063 g H_2O. — 0,4083 g Sbst.: 0,3035 g Au. — 0,493 g Sbst.: 0,3656 g Au, 0,0437 g Na_2SO_4.

Gef. Au 74,33, 74,16, Na 2,87, H_2O (bei 100° in vacuo) 0,45.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist bei der Fällung mit Essigsäure der größte Teil der organischen Substanz im Filtrat geblieben.

Das Präparat war nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum und nach mehr als einjähriger Aufbewahrung wasserlöslich geblieben.

Seine wässerige Lösung ist gegen Elektrolyte sehr beständig. Mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure versetzt, färbte sie sich violett. Auf Zusatz von Natronlauge trat wieder die ursprüngliche Rubinfarbe auf.

Gibt man zur wässerigen Lösung Chlornatrium-, Natriumphosphat-, Jodkalium- oder Chlorkalziumlösung in großem Ueberschuß, so bemerkt man keine Veränderung. Erst nach längerem Stehen rief Chlorkalziumlösung Blaufärbung hervor, und nach 18 Stunden hatte sich dunkles, alkaliunlösliches Gold abgeschieden, während Kochsalzlösung auch nach Verlauf dieser Zeit keine Veränderung hervorgebracht hatte.

Ebenso beständig ist diese kolloide Goldlösung gegen verdünntes, gelbes Schwefelammonium. Sie wird dadurch weder in der Kälte, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade verändert. Als die erhitzt gewesene Flüssigkeit noch 18 Stunden stehen blieb, war keine Fällung wahrzunehmen. Dagegen schlägt überschüssiges, konzentriertes Schwefelammonium in der Wärme das Gold nach einiger Zeit in dunklen Flocken nieder.

VIIb. Um eine rasche und zugleich vollständige Reduktion des Goldchlorids zu kolloidem Gold zu erreichen, wurden Versuche angestellt, die reduzierende Wirkung der alkalischen Lysalbinsäurelösung durch Zusatz anderer Reduktionsmittel zu unterstützen und den Prozeß zu beschleunigen. Als eine Lösung von lysalbinsaurem Natrium, Natronlauge und Goldchlorid mit Hydrazinhydrat versetzt wurde, trat zwar sofort Reduktion ein, die Flüssigkeit färbte sich aber blau und schied bald unlösliches Gold ab. Aehnlich verhielten sich Formaldehyd und Hydroxylamin. Als jedoch die alkalische Lösung einige Zeit erwärmt und dann etwas salzsaures Hydroxylamin in ganz kleinen Mengen zugesetzt wurde, unterblieb die Ausscheidung von unlöslichem Gold. Für den Versuch kamen 12 g lysalbinsaures Natrium und 10 g Goldchlorid in Anwendung. Die reduzierte Lösung wurde gegen Wasser dialysiert und dann mit Essigsäure gefällt. Der ausgewaschene, feinpulverige, dunkelbraune Niederschlag verwandelte sich beim Trocknen in schwere, bronzefarbige Metallkörner, die in Wasser ganz unlöslich waren, sich aber leicht, auch noch nach mehr als einjähriger Aufbewahrung, in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rubinroter Farbe lösten. Durch Erhitzen auf 100° in vacuo wurde das Präparat in seinen Eigenschaften nicht verändert.

0,5947 g Sbst.: 0,5282 g Au.

Gef. Au 88,81.

Die rote Lösung des Präparats in verdünntem Ammoniak wird durch Chlorkalziumlösung blau gefärbt und setzt nach einiger Zeit unlösliches Gold in dunklen Flocken ab.

VIII b. Die Darstellung geschah, wie beim vorstehenden Präparat angegeben.

Es wurden 14 g Natriumsalz und 12 g Goldchlorid angewendet. Obwohl durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat eine möglichst vollständige Reduktion des Goldchlorids zu bewerkstelligen gesucht wurde, war doch ein geringer Teil davon nicht reduziert worden, was sich daran zeigte, daß in den Diffusaten etwas Gold vorhanden war und auch das farblose Filtrat von dem mit Essigsäure gefällten kolloiden Gold beim Eindampfen Flocken von goldhaltiger, organischer Substanz abschied. Dieses Gold muß in Form einer organischen Goldoxyd- oder Goldoxydulverbindung der Reduktion entgangen sein.

Die das kolloide Gold enthaltende, durch Essigsäure entstandene Fällung ging beim Trocknen in schwere, harte Metallkörner über, die in Farbe und Glanz dem Schwefelkies glichen. Auch dieses Präparat war in Wasser unlöslich, in wässerigen Alkalien leicht löslich und büßte diese Eigenschaften weder bei langer Aufbewahrung, noch beim Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum ein.

0,4755 g Sbst.: 0,0052 g H_2O. — 0,4435 g Sbst.: 0,4143 g Au.
Gef. Au 93,41, H_2O (bei 100° in vacuo) 1,09.

Die rubinrote Lösung der Substanz in verdünnter Natronlauge gibt mit Essigsäure einen Farbenumschlag nach Blauviolett und Abscheidung von braunen Flocken, die sich in Alkali wieder mit der ursprünglichen Farbe lösen. Verdünnte Salzsäure verhält sich wie Essigsäure. Verdünnte und gesättigte Kochsalzlösung bewirken Fällung von rotbraunen Flocken, die sich nur mehr zum kleinen Teil in Natronlauge lösen. Natriumphosphatlösung (10 prozentig) war ohne sichtliche Wirkung auf die Goldlösung, während ein paar Tropfen Chlorkalziumlösung Blaufärbung und Fällung von alkaliunlöslichem Gold hervorriefen."

c) Herstellung von kolloidem Platin (126)

„Darstellung von kolloidem Platin mittels lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in der 30fachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des sämtlichen in der zuzusetzenden Platinchlorwasserstoffsäure ent-

haltenen Chlors notwendig ist. Zu der alkalischen Flüssigkeit fügt man dann 2 g Platinwasserstoff, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Die klare, dunkelrotbraune Lösung, mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuß versetzt, färbte sich unter Gasentwicklung und Aufschäumen dunkel. Die Reduktion schien nach kurzer Zeit beendigt, daher wurde die schwarze, im auffallenden Lichte undurchsichtige Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht in dünner Schicht klar und schwarzbraun erschien, der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Auf diese Weise gelang es nach mehrmaligem Wechsel des Außenwassers, überschüssige Natronlauge, unangegriffenes Hydrazinhydrat und das bei der Reaktion entstandene Chlornatrium aus der kolloiden Lösung zu entfernen. Der filtrierte Dialysatorinhalt wurde hierauf vorsichtig auf dem Wasserbade konzentriert und schließlich im evakuierten Exsikkator zur Trockne gebracht.

Das Präparat stellte schwarze, stark glänzende, spröde Lamellen dar, die sich im Wasser leicht und vollständig zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit lösten, welche in dünner Schicht im durchfallenden Licht klar war und schwarzbraune Farbe besaß. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet. Sie behielt auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit und ihre sonstigen Eigenschaften bei.

Die Bestimmung des Platins und Natriums geschah bei allen die beiden Elemente enthaltenden Präparaten durch Verkohlen, worauf das Alkali mit Wasser extrahiert und als Natriumphosphat gewogen wurde. Das Platin wurde im Rückstande durch starkes Glühen von der Kohle befreit.

0,3196 g Sbst.: 0,0792 g Pt, 0,1095 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 24,77, Na 11,07.

Nach dem angewandten Mengenverhältnis zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure erwarteten wir, daß das feste Präparat ca. 50 Proz. Platin enthalten würde. Eine Erklärung für den zu geringen Platingehalt fand sich nach Untersuchung der Diffusate. Das farblose Diffusionswasser enthielt nicht unbeträchtliche Mengen Platin gelöst, das durch Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern gefällt wurde.

Es war somit ein Teil des zugesetzten Platins infolge zu kurzer Einwirkung des Hydrazinhydrats der Reduktion entgangen.

Ein Teil des vorstehend beschriebenen Präparates I wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure vorsichtig versetzt. Es fiel ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus, der sich in feuchtem Zustande

leicht in verdünnten, wässerigen Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften löste. Die Fällung trocknete im Exsikkator zu spröden Körnern ein, welche Farbe und Glanz der Pechkohle zeigten und sich bei gelindem Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder kolloid lösten. Nach einjähriger Aufbewahrung war jedoch der größte Teil des Produkts alkaliunlöslich geworden.

0,1856 g Sbst.: 0,1106 g Pt.

Gef. Pt 59,59.

Wie bei den durch Fällung mit verdünnten Säuren analog dargestellten Präparaten von kolloidem Silber und Gold (l. c.) hat auch beim kolloiden Platin durch die Fällung eine Anreicherung von Metall stattgefunden. Während aber die gefällten Gold- und Silberpräparate ihre Alkalilöslichkeit auch nach dem Trocknen bewahren, geht das mit freier Lysalbinsäure vereinigte kolloide Platin in relativ kurzer Zeit in die unlösliche Modifikation über. Dagegen ist das Hydrosol des Platins in Kombination mit lysalbinsaurem Alkali auch in fester Form dauernd haltbar.

II. Da bei Darstellung des Präparats 1 die Reduktionsdauer zu kurz war, wurden nochmals in den bei Versuch 1 angegebenen Mengenverhältnissen lysalbinsaures Natrium, Natronlauge und Platinchlorwasserstoff der Einwirkung des Hydrazinhydrats unterworfen. Nachdem die Hauptreaktion, die sich durch Aufschäumen kundgab, beendigt war, wurde die Flüssigkeit noch 5 Stunden stehen gelassen. Bei der nachfolgenden Reinigung mittels Dialyse konnte im Diffusat kein Platin nachgewiesen werden. Das Präparat wurde in der oben angegebenen Art in feste Form gebracht. Es bildete ebenfalls schwarze, glänzende Lamellen, die sich in wenig kaltem Wasser spielend leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz löste sich nach einem Jahre auf Zusatz einer Spur Alkali noch vollständig bei schwachem Erwärmen im Wasser.

0,3546 g Sbst.: 0,1776 g Pt, 0,0392 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 50,08, Na 3,55.

In den Mitteilungen über „kolloides Silber und Gold" wurde auf die große Beständigkeit dieser Substanzen gegen Säuren, Basen und Neutralsalze hingewiesen, die zwar mit steigendem Gehalt an kolloidem Metall abnimmt, aber auch bei den höchstprozentigen Produkten immer noch enorm groß ist im Vergleich zum Verhalten von Metallkolloiden, die nach anderen Methoden dargestellt worden sind. Auch die lysalbin-

saures Natrium enthaltenden Präparate von kolloidem Platin erwiesen sich gegen Elektrolyte sehr beständig.

Für die Versuche kam eine 0,15 prozentige Lösung des vorstehend beschriebenen Präparats II in Anwendung. Eine Probe dieser Lösung gab mit Salzsäure eine feinflockige, schwarze Fällung, die alles Platin enthielt und sich auf Zusatz von Natronlauge wieder mit der ursprünglichen Farbe löste. Diese Fällung und Lösung wurde noch viermal wiederholt, ohne daß Gelbildung eintrat, obwohl sich die Flüssigkeit bei dem abwechselnden Zusatz von Säure und Lauge stark erwärmt hatte.

Als eine Probe der wässerigen Lösung des Kolloids mit dem 5 fachen Volumen 10 prozentiger Kochsalzlösung vermischt wurde, trat weder in der Kälte, noch beim nachfolgenden Erhitzen bis zum Sieden Fällung ein. Auch als die Platinlösung mit dem 5 fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt wurde, blieb die Flüssigkeit in der Kälte unverändert, beim Erhitzen schied sich das Hydrosol in Form eines schwarzen, flockigen Niederschlages ab. Ebenso erwies sich eine 10 prozentige, wässerige Natriumphosphatlösung (4 Vol.) gegen die Platinlösung (1 Vol.) in der Kälte und beim Kochen wirkungslos.

Eine weitere Probe der Kolloidlösung blieb, mit dem 5 fachen Volumen 10 prozentiger Chlorkalziumlösung vermischt, bei Zimmertemperatur unverändert; erst beim beginnenden Kochen trat Fällung ein.

Vergleicht man das Verhalten dieser kolloiden Platinlösungen mit solchen, die nach anderen Methoden bisher dargestellt worden sind, so fällt diesen gegenüber die enorme Beständigkeit des durch die Eiweißspaltungsprodukte geschützten Platinhydrosols gegen Elektrolyte auf, eine Beständigkeit, die sogar noch die der ähnlich gewonnenen, kolloiden Gold- und Silber-Hydrosole (l. c.) übertrifft.

Wie bei Präparat I angegeben, verliert die daraus durch Säuren erzeugte Fällung von kolloidem Platin und freier Lysalbinsäure bei längerer Aufbewahrung und besonders rasch unter dem Einfluß der Wärme ihre Alkalilöslichkeit. In noch höherem Maße war dies bei dem aus dem platinreicheren Präparate II durch Essigsäure hervorgerufenen Niederschlage der Fall. In feuchtem Zustande löste er sich vollständig mit den ursprünglichen Eigenschaften in Alkali und verwandelte sich beim Trocknen in schwarze, glänzende Körner, die schon nach ein paar Tagen ihre Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und Ammoniak fast ganz verloren hatten.

0,355 g Sbst.: 0,2604 g Pt.

Gef. Pt 73,35.

Auffallend ist die schützende Wirkung, welche lysalbinsaures Alkali auf das Platinhydrosol ausübt, im Gegensatz zur freien Lysalbinsäure, die in den durch Essigsäure erzeugten Platinfällungen enthalten ist, den relativ raschen Uebergang des Platinhydrosols in die unlösliche Modifikation aber nicht zu verhindern vermag.

III. In den Mitteilungen „über kolloides Silber und Gold" (l. c.) sind Präparate beschrieben, welche dadurch gewonnen wurden, daß man mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Alkali vereinigtes kolloides Silber und Gold durch Säuren fällte und dann wieder in Alkali löste. Auf diesem Wege gelang es, von Produkten von niedrigem Silber- oder Goldgehalt ausgehend, sehr hochprozentige Metallhydrosole zu erhalten. Wir haben dieses Verfahren nun auch zur Darstellung eines Präparats von kolloidem Platin angewendet.

2 g lysalbinsaures Natrium wurden in der 30 fachen Menge Wasser gelöst, etwas mehr als die zur Zersetzung des Platinchlorids nötige Menge Natronlauge, und hierauf 3,6 g Platinchlorid (= 2 g Platin) in konzentrierter wässeriger Lösung zugegeben. Nach beendigter Reduktion mittels Hydrazinhydrats (Einwirkungsdauer 5 Stunden) entfernte man den größten Teil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse und versetzte dann die filtrierte, kolloide Lösung mit Essigsäure, solange noch Fällung eines schwarzen feinflockigen Niederschlages stattfand. Die durch Auswaschen auf dem Filter von Mutterlauge befreite Fällung von kolloidem Platin + freier Lysalbinsäure wurde in Wasser suspendiert und durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht. Aus der so erhaltenen tiefschwarzen Flüssigkeit entfernt man dann die überschüssige Natronlauge durch nochmalige Dialyse und bringt die Lösung durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und schließlich in evakuiertem Exsikkator über Schwefelsäure zur Trockne.

Wir erhielten auf diese Weise das Präparat als schwarze, spröde, schwach glänzende Masse, die sich langsam in kaltem Wasser löste. Bei gelindem Erwärmen tritt rasch vollständige Lösung ein.

0,4614 g Sbst.: 0,302 g Pt, 0,061 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 65,45, Na 4,28.

Es hat somit durch das Fällen und Wiederauflösen in Alkali eine Anreicherung des Präparats an kolloidem Platin stattgefunden.

Wie die folgenden Versuche lehren, lassen sich aber auch direkt Produkte mit hohem Gehalt an Platinhydrosol gewinnen.

IV. 1,25 g lysalbinsaures Natrium wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 2,5 g Aetznatron und hierauf 5 g Platinchlorwasserstoffsäure, in je 20 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Das Mengenverhältnis zwischen lysalbinsaurem Natrium und Platin war 1 : 2, so daß ein Präparat mit ca. 66 Proz. Platin entstehen konnte. Die Reduktion mit Hydrazinhydrat, sowie die weitere Reinigung und Isolierung des Produkts in fester Form geschahen in der schon angegebenen Weise.

Wir erhielten die Substanz in Form schwarzer, lebhaft glänzender Lamellen, die sich noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung spielend leicht in wenig kaltem Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht in dünner Schicht schwarzbraun gefärbten Flüssigkeit lösten. Durch einstündiges Erhitzen der festen Substanz auf 100° in vacuo wurde die Löslichkeit im Wasser nicht beeinflußt.

0,443 g Sbst.: 0,2838 g Pt, 0,0432 g Na_2SO_4.
Gef. Pt 64,06, Na 3,13.

Der etwas zu niedrig gefundene Platingehalt (theoretisch 66,6 Proz.) erklärt sich aus dem Umstande, daß während der Dialyse eine geringe Menge lösliches Platinsalz in das Diffusat übergegangen, die Reduktion demnach nicht ganz quantitativ verlaufen war.

V. Dieses Produkt wurde wie das vorstehend beschriebene dargestellt. Auf 1 Teil lysalbinsaures Natrium kamen 6 Teile Platinchlorwasserstoffsäure (= 3 Teile Pt), so daß ein Präparat mit 75 Proz. entstehen konnte. Die durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und Eintrocknen der konzentrierten Lösung im Exsikkator erhaltene Substanz zerfiel in spröde, schwarze, glänzende Körnchen, die sich noch nach halbjähriger Aufbewahrung in Wasser bis auf einen unbedeutenden Rückstand zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten.

0, 4577 g Sbst.: 0,3268 g Pt, 0,0479 g Na_2SO_4.
Gef. Pt 71,4, Na 3,38.

Während der Diffusion hatte sich etwas unlösliches Platin abgeschieden, weshalb der Platingehalt des Präparats niedriger war, als dem angewandten Mengenverhältnis zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure entspricht (75 Proz. Pt).

Kolloides Platin mit protalbinsaurem Natrium

1. Zur Darstellung eines Präparats mit 50 Proz. Gehalt an kolloidem Platin wurde in der schon angegebenen Weise 1 g protalbinsaures Natrium in alkalischer Lösung mit 2 g Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und mit Hydrazinhydrat reduziert. Die durch Dialyse

gegen Wasser gereinigte Reduktionsflüssigkeit zur Trockne gebracht, lieferte eine in schwarze, glänzende Lamellen zerfallende Masse, die sich leicht in Wasser mit den schon erwähnten Eigenschaften löste. Die Wasserlöslichkeit blieb bis jetzt, nach fast einjähriger Aufbewahrung, unverändert erhalten.

0,31 g Sbst.: 0,1351 g Pt, 0,0487 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 43,6, Na 5,1.

Infolge ungenügend langer Einwirkung des Hydrazinhydrats war ein geringer Teil der zugesetzten Platinverbindung der Reduktion entgangen und während der Dialyse wegdiffundiert.

Ein Teil des Präparats wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure ersetzt. Es schied sich kolloides Platin, mit freier Protalbinsäure vermischt, aus. Die in Wasser unlösliche Fällung löste sich anfänglich vollständig in wenig Alkali, verlor jedoch nach dem Trocknen ihre Alkalilöslichkeit im Laufe einiger Monate fast ganz.

0,26 g Sbst.: 0,127 g Pt.

Gef. Pt 48,86.

II. Bei Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt die direkte Darstellung sehr hochprozentiger Produkte von kolloidem Platin noch leichter als mit lysalbinsaurem Salz, da jenes eine noch ausgesprochenere „schützende" Wirkung als dieses besitzt. In der Absicht, ein Präparat mit ca. 80 Proz. kolloidem Platin darzustellen, kamen auf 0,5 g protalbinsaures Natrium 4 g Platinchlorwasserstoffsäure (= 2 g Pt) in Anwendung. Während der Dialyse der mit Hydrazinhydrat reduzierten Mischung schied sich eine minimale Menge unlösliches Platin in Form eines feinen, schwarzen Pulvers ab. Wir erhielten das Präparat in Gestalt schwarzer, glänzender Lamellen, die sich in kaltem Wasser langsam, dagegen auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge in warmem Wasser rasch bis auf einen unbedeutenden Rückstand lösten. Nach halbjähriger Aufbewahrung konnte eine geringe Abnahme der Löslichkeit festgestellt werden.

0,9282 g Sbst.: 0,7254 g Pt, 0,0546 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 78,15, Na 1,95.

Die wässerige Lösung dieses Präparats von kolloidem Platin erwies sich ebenfalls gegen Elektrolyte sehr beständig. Für die Versuche wurde eine 0,1 Proz. Platinhydrosol enthaltende Lösung verwendet. Eine Probe davon behielt auch nach fünfmaligem Fällen mit Salzsäure und jedesmaligem Wiederlösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Erst nach viertägigem Stehen der so behandelten Probe begann eine geringe Abscheidung des Platingels.

Als 1. Volumen der Platinlösung mit dem vierfachen Volumen 10prozentiger Kochsalzlösung versetzt und zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein. Beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen gesättigter, wässeriger Chlornatriumlösung blieb die kolloide Platinlösung bei Zimmertemperatur ebenfalls unverändert. Erst als die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde, schied sich Platin in Form schwarzer Flocken ab. 10prozentige Natriumphosphatlösung (4faches Volumen) rief weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Fällung hervor; erst nach viertägigem Stehen war eine geringe Ausscheidung bemerkbar. 10prozentige Chlorkalziumlösung (5 Volumen) bewirkte dagegen schon in der Kälte Fällung von unlöslichem Platin in Gestalt schwarzer, feiner Flocken."

d) Herstellung von kolloidem Palladium (126, 138)

„Während sich hochprozentige Präparate von kolloidem Platin (s. o.) in Kombination sowohl mit lysalbinsaurem als auch protalbinsaurem Natrium in fester, haltbarer Form gewinnen lassen, gelingt dies beim Palladium nur unter Anwendung des letzteren Salzes, während lysalbinsaures Natrium keine genügend „schützende" Wirkung auf das Palladiumhydrosol auszuüben vermag, so daß zwar Lösungen des Hydrosols in ziemlich konzentriertem Zustande herzustellen sind, die aber nach einiger Zeit den größten Teil des Palladiums unlöslich abscheiden.

Kolloides Palladium mit lysalbinsaurem Natrium

Versucht man unter den Versuchsbedingungen, nach welchen, wie oben beschrieben, Präparate von kolloidem Platin mit lysalbinsaurem Natrium darstellbar sind, auch solche von kolloidem Palladium zu erhalten, so scheiden sich schon auf Zusatz des Palladiumchlorids zur alkalischen Lysalbinsäurelösung rotbraune Flocken einer noch nicht näher untersuchten, palladiumhaltigen Substanz aus[47]). Die Ausscheidung dieses Körpers läßt sich jedoch vermeiden, wenn man mit verdünnteren Lösungen arbeitet.

0,5 g lysalbinsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser gelöst, etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des im zuzusetzenden Palladiumchlorid enthaltenen Chlors nötig ist, und dann

[47]) Fügt man Hydrazinhydrat hinzu, so tritt Reduktion ein; die Flocken färben sich schwarz unter Bildung von elementarem Palladium, das aber nicht in kolloide Lösung übergeht.

1,6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 75 ccm Wasser gelöst, eingetragen.

Die Mischung färbte sich rotbraun und blieb klar. Hydrazinhydrat im Ueberschuß bewirkte Reduktion unter Gasentwickelung, wobei sich die Flüssigkeit tief schwarz färbte. Nach einstündigem Stehen wurde sie der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis im Diffusat kein Chlornatrium mehr nachweisbar war. Während der Dialyse hatte sich unlösliches, elementares Palladium in schwarzen Flocken abgeschieden. Das Filtrat wurde vorsichtig eingeengt und schließlich im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Wir erhielten so eine graue, spröde, in Körnchen zerfallende Masse, die sich ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung war im durchfallenden Licht in dünner Schicht grünlich-schwarz und klar, im auffallenden Licht erschien sie undurchsichtig schwarz. Einstündiges Erhitzen der Substanz auf 100° in vacuo änderte nichts an ihrer Löslichkeit.

0,4277 g Sbst.: 0,031 g Pd, 0,1012 g Na_2SO_4.
Gef. Pd 7,24, Na 7,57.

Den angewandten Mengenverhältnissen entsprechend, hätte ein Präparat mit ca. 66 Proz. Pd entstehen sollen. Der größte Teil des ursprünglich kolloid gelösten Palladiums war aber schon während der Dialyse in die unlösliche Modifikation übergegangen.

Kolloides Palladium mit protalbinsaurem Natrium

Die Darstellung haltbarer Präparate von kolloidem Palladium unter Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt ebenso leicht wie die der analogen Platinprodukte.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen Alkalisalz und Palladiumchlorid lassen sich Präparate mit verschiedenem, annähernd vorherbestimmbarem Gehalt an kolloidem Palladium gewinnen.

I. Wir versuchten zuerst ein Präparat darzustellen, in welchem sich die Menge des protalbinsauren Salzes zu der des kolloiden Palladiums wie 2 : 1 verhielt.

2 g protalbinsaures Natrium werden in 50 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuß und dann 1,6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 25 ccm Wasser gelöst, langsam zugegeben. Die entstandene rotbraune Flüssigkeit blieb klar und wurde mit Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Die Reduktion trat sofort unter Aufschäumen ein. Sie vollzieht sich rascher und energischer als beim Platin. Nach

dreistündigem Stehen wurde die schwarze Lösung zur Befreiung von überschüssiger Natronlauge, Hydrazinhydrat und Chlornatrium in den Dialysator gebracht und so lange gegen Wasser dialysiert, bis im Außenwasser keine Reduktion auf Hydrazinhydrat und Kochsalz mehr auftrat. Palladium konnte im Diffusat nicht nachgewiesen werden; die Reduktion war daher quantitativ verlaufen.

Die so gereinigte Lösung wurde bei 60—70° eingeengt und zuletzt über Schwefelsäure in vacuo eingetrocknet. Es resultierten schwarze glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösten. Nach fast einjähriger Aufbewahrung hatte sich das Präparat nicht verändert. Die Lösung ist im auffallenden Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht erscheint sie in dünner Schicht klar, schwarzbraun mit grünlichem Schimmer. Die Ausbeute betrug 2,9 g.

Die Analyse dieses und der übrigen Palladium und Natrium enthaltenden Präparate wurde analog der Analyse der entsprechenden Platinpräparate (S. 145) ausgeführt. Die Präparate wurden bei 100° in vacuo getrocknet.

0,7594 g Sbst.: 0,2488 g Pd, 0,1189 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 32,76, Na 5,01.

Nach dem angewandten Mengenverhältnis (2 : 1) war ein 33 Proz. Palladium enthaltendes Produkt zu erwarten. In der Tat besaß das Präparat fast genau diese Zusammensetzung.

Ein Teil der Substanz wurde in Wasser gelöst und so lange Essigsäure zugegeben, als noch ein flockiger, schwarzer Niederschlag entstand. Die Fällung war unlöslich in Wasser, löste sich aber sofort auf Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali. In trockenem Zustande stellte das Produkt schwarze, glänzende Körner dar, die aus dem festen Hydrosol des Palladiums und freier Protalbinsäure bestanden.

0,5596 g Sbst.: 0,223 g Pd.

Gef. Pd 39,85.

Durch die Fällung war somit eine Anreicherung an Palladium eingetreten.

Nach fast einjähriger Aufbewahrung war das Produkt in verdünnter Natronlauge und Ammoniak in der Wärme noch rasch und vollständig mit den oben angegebenen Eigenschaften löslich geblieben. Es zeigt somit dasselbe Verhalten wie die analog dargestellten kolloiden Gold- und Silberpräparate, während die vorstehend beschriebenen Präparate von kolloidem Platin mit freier Protalbin- und Lysalbinsäure ihre Alkalilöslichkeit nach verhältnismäßig kurzer Zeit einbüßen.

II. In der vorstehend angegebenen Weise wurden protalbinsaures Natrium und Palladiumchlorid im Verhältnis von 1 Teil Alkalisalz : 1 Teil Palladium (= 1,6 Teil $PdCl_2$) mit Hydrazinhydrat reduziert. Das Alkalisalz wurde in der fünfzigfachen, das Palladiumsalz in der fünfundzwanzigfachen Menge Wasser (auf Pd bezogen) gelöst. Sind die Lösungen konzentrierter, so scheidet sich leicht die schon erwähnte rotbraune, flockige Substanz beim Vermischen ab.

Das Präparat wurde in spröden, schwarzen, glänzenden Lamellen erhalten, die sich leicht und vollständig in kaltem Wasser lösten. Nach dreivierteljähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz in kaltem Wasser langsam, bei schwachem Erwärmen rasch und vollständig.

0,612 g Sbst.: 0,2741 g Pd, 0,0908 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 44,78, Na 4,81.

Der gefundene Gehalt an Palladium ist etwas niedriger, als nach den angewandten Mengenverhältnissen zu erwarten gewesen wäre (50 Proz.). Der Verlust an Palladiumhydrosol war während der Dialyse infolge Abscheidung einer geringen Menge unlöslichen Palladiums eingetreten.

Aus der wässerigen Lösung des Präparats II läßt sich, wie bei Präparat I schon angegeben, das feste Hydrosol des Palladiums, mit freier Protalbinsäure vereinigt, ebenfalls durch Essigsäure in Gestalt schwarzer, in Wasser unlöslicher Flocken ausfällen, die sich feucht in ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen und diese Eigenschaft auch in trockenem Zustande, in welchem die Substanz schwarze, glänzende, spröde Körner bildet, nicht verlieren. Nach dreivierteljährigem Stehen war das Produkt in verdünnter Natronlauge und Ammoniak noch vollständig löslich.

0,476 g Sbst.: 0,2381 g Pd.

Gef. Pd 50,02.

Die folgenden Präparate wurden in der Weise dargestellt, daß auf 1 Teil protalbinsaures Natrium 2, 3 und 4 Teile Palladium in Form des in Wasser gelösten Palladiumchlorids in Anwendung kamen und mit 66,7, 75 und 80 Proz. Palladiumhydrosol entstehen konnten.

Für die Darstellung dieser hochprozentigen Kolloide erwies es sich vorteilhaft, das protalbinsaure Salz in der 75fachen Menge und das Palladiumchlorid in der 25fachen Menge Wasser zu lösen. Wie aus den Analysen hervorgeht, läßt sich ein geringer Verlust an Palladium, das sich während der Dialyse in Form eines feinen, schwarzen Pulvers unlöslich abscheidet, nicht vermeiden. In den Diffusaten war Palladium nie nachzuweisen.

III. Auf 1 Teil protalbinsaures Natrium wurden 3,3 $PdCl_2$ (= 2 g Pd) angewendet. Das Präparat besaß die schon erwähnten Eigenschaften. Es löste sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, rasch bei schwachem Erwärmen zu einer schwarzen Flüssigkeit. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz hatte ihre Wasserlöslichkeit noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung vollständig bewahrt.

0,71 g Sbst.: 0,426 g Pd, 0,132 g Na_2SO_4.
Gef. Pd 60,01, Na 5,03.

IV. 1 Teil protalbinsaures Natrium und 5 Teile $PdCl_2$ (= 3 Teile Pd) wurden in verdünnter, alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt.

Schwarze, glänzende Körner, die sich noch nach einem halben Jahre leicht und ohne Rückstand im Wasser lösten.

0,6134 g Sbst.: 0,4094 g Pd, 0,0566 g Na_2SO_4.
Gef. Pd 66,74, Na 2,96.

V. 1 Teil protalbinsaures Natrium und 6,5 g $PdCl_2$ (= 4 Teile Pd), in alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat reduziert, lieferten schwarze, spröde, lebhaft glänzende Körner und Blättchen, die sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser bis auf einen minimalen Rest zu einer tiefschwarzen Flüssigkeit lösten. Nach einem halben Jahre war die Substanz nur mehr zum Teil in Wasser löslich.

0,491 g Sbst.: 0,373 g Pd, 0,065 g Na_2SO_4.
Gef. Pd 76,13. Na 4,29.

Wie das Hydrosol des Platins (s. o.) zeigen auch die kolloiden Palladiumlösungen unter dem Einfluß des protalbinsauren Alkalis gegen Säuren, Basen und Neutralsalze große Beständigkeit. Für die Versuche wurde eine 0,1 prozentige Lösung des Präparates Nr. V verwendet. Eine Probe dieser Lösung wurde 5 mal mit Salzsäure gefällt und jedesmal wieder in Natronlauge gelöst, ohne daß Gelbildung eintrat. Erst nach viertägigem Stehen hatte sich etwas Palladium abgeschieden, die Lösung war aber immer noch tiefschwarz gefärbt.

1 Volumen der ursprünglichen Lösung, mit 4 Volumen 10 prozentiger Kochsalzlösung versetzt, blieb bei Zimmertemperatur und beim Aufkochen unverändert. Als die Lösung mit dem 5 fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung vermischt wurde, trat ebenfalls in der Kälte keine Veränderung ein; erst beim Kochen trübte sich die Flüssigkeit, und es erfolgte die Abscheidung des Palladiumgels in Gestalt schwarzer Flocken.

10prozentige Natriumphosphatlösung (5 Vol.) bewirkte weder in der Kälte noch beim Aufkochen eine Veränderung der Palladiumlösung (1 Vol.). Nach 4 Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet. 10prozentige Chlorkalziumlösung ruft dagegen schon bei Zimmertemperatur nach Zusatz des 3fachen Volumens zu 1 Volumen der Palladiumlösung den erwähnten schwarzen Niederschlag hervor. Schließlich sei bemerkt, daß die vorstehend beschriebenen Präparate beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einen schweren, schwarzen Niederschlag von unlöslichem elementaren Palladium absetzen, während die überstehende Lösung farblos wird. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß die Präparate elementares Palladium in kolloider Form und nicht etwa ein niederes Oxyd desselben enthalten."

„Kolloides Palladium mit protalbinsaurem Natrium
(Mit Wasserstoff reduziert)

I. 1,5 g protalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst, etwas mehr als die dem zuzusetzenden Palladiumchlorür äquivalente Menge Natronlauge und dann eine Lösung von 2,5 g Palladiumchlorür (1,5 g Pd) in schwach säurehaltigem Wasser eingetragen. Der Zusatz von Salzsäure ist möglichst zu beschränken. Die in einem Kolben befindliche, klare, dunkelrotbraune Lösung wurde auf dem Wasserbade auf 60° erhitzt und während 2 Stunden reiner Wasserstoff bei dieser Temperatur eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit erscheint die Lösung in reflektiertem Licht schwarz, und nach einstündiger Einwirkung des Wasserstoffs ist in der Intensität der Färbung kein Unterschied gegen die mittels Hydrazinhydrat gewonnenen Kolloidlösungen mehr zu bemerken. Abscheidung von unlöslichem Palladium findet während der Reduktion nicht statt unter der Bedingung, daß man den Kolben bis zum Hals mit der Lösung füllt. Bei weniger gefülltem Kolben verursachen die Gasblasen ein Verspritzen der Lösung, und die an der Kolbenwandung eingetrockneten Tröpfchen werden infolge ihres Gehaltes an Elektrolyten ($NaCl$, $NaOH$) unlöslich. Nach beendigter Reduktion wurde die kolloide Flüssigkeit zur Reinigung dialysiert. Im Diffusat war kein Palladium nachzuweisen. Die dialysierte Lösung wurde dann vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich in vacuo über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zur Trockne gebracht.

Das Präparat bildet schwarze, glänzende Lamellen, die sich leicht in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften lösen. Es gleicht, wie auch die folgenden Präparate, in bezug auf die Farbe in festem und gelöstem Zustande und auf das Verhalten gegen Elektrolyte völlig

den schon beschriebenen, mittels Hydrazinhydrat dargestellten Produkten. Die Ausbeute betrug 2,9 g.

0,474 g Sbst.: 0,2235 g Pd, 0,74 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 47,15, Na 5,00.

II. Um zu einem palladiumreicheren Präparat zu gelangen, haben wir Palladium (als $PdCl_2$) und protalbinsaures Natrium im Verhältnisse 2 : 1 angewendet. Die Darstellung geschah in der vorstehend angegebenen Weise. Nach etwa einstündigem Durchleiten von Wasserstoff hatte sich etwas Palladium unlöslich abgeschieden. Das Diffusat enthielt kein Palladium. Das Präparat besaß in Lösung und in fester Form die oben angegebenen Eigenschaften.

0,419 g Sbst.: 0,231 g Pd, 0,093 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 55,12, Na 7,18.

III. Da bei Fällungen von Adsorptionsverbindungen kolloider Metalle mit protalbinsaurem Natrium durch Säuren ein Teil der organischen K mponente in Lösung bleibt, der Niederschlag daher eine Anreicherung an Metallhydrosol erfährt, so haben wir diese Methode angewendet, um zu palladiumreichen Hydrosolen zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde eine alkalische Lösung von protalbinsaurem Natrium und Palladiumchlorür im Verhältnis von 1 Teil Natriumsalz : 1 Teil Pd in bekannter Weise mit Wasserstoff reduziert und die durch Dialyse gereinigte Lösung mit Essigsäure gefällt. Der abfiltrierte schwarze Niederschlag wurde noch feucht in wenig Natronlauge gelöst, abermals dialysiert und dann zur Trockne gebracht.

Das Präparat besaß die schon angegebenen Eigenschaften.

0,38 g Sbst.: 0,208 g Pd, 0,0623 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 54,74, Na 5,31.

Wie aus der Analyse hervorgeht, hat sich auf diesem Wege infolge der Schwerlöslichkeit der Protalbinsäure keine sehr erhebliche Anreicherung an Palladiumhydrosol (von 50 Proz. auf fast 55 Proz.) erzielen lassen."

e) Herstellung von kolloidem Iridium (126)

„Kolloides Iridium mit lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuß und 0,87 g $IrCl_4$ (= 0,5 g Ir), in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In die so erhaltene grüne Flüssigkeit wurde 2,5 prozentiges Natriumamalgam in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reaktion ging rasch und lebhaft vor sich, wobei sich die

Flüssigkeit erst braun, dann tiefschwarz färbte. Nachdem alles Amalgam, das in erheblichem Ueberschusse angewandt wurde, zersetzt war, goß man vom Quecksilber ab, auf dem sich eine geringe Quantität eines feinen, schwarzen Pulvers von elementarem Iridium abgesetzt hatte. Das Quecksilber hinterließ nach dem Auflösen in Salpetersäure keinen unlöslichen Rückstand. Die Bildung von Iridiumamalgam hatte somit nicht stattgefunden, was auch nicht erwartet wurde, da bekanntlich kolloide Metalle, wie z. B. Silber und Gold, von Quecksilber nicht aufgenommen werden. Die kolloide Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Quecksilbers mittels Dialyse gegen Wasser von Natronlauge und Chlornatrium befreit. Obwohl die Diffusate farblos waren, enthielten doch die beiden ersten gelöstes Iridium. Es war somit ein Teil desselben trotz des im Ueberschusse angewandten Natronamalgams der Reduktion entgangen. Die dialysierte Lösung wurde durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schließlich im evakuierten Exsikkator zur Trockne gebracht. Es resultierten so spröde, schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die sich leicht und ohne Rückstand in kaltem, noch rascher in warmem Wasser lösten. Die Lösung erschien im auffallenden Licht schwarz und undurchsichtig, im durchfallenden Licht klar und schwarzbraun.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° in vacuo getrocknet, verkohlt, der kohlige Rückstand mit Wasser extrahiert und im wässerigen Auszuge das Natrium als Natriumsulfat bestimmt. Der kohlige Rückstand wurde verascht und das Iridium nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Metall zur Wägung gebracht.

0,6128 g Sbst.: 0,1146 g Ir, 0,0678 g Na_2SO_4.

Gef. Ir 18,70, Na 3,57.

Auch das durch lysalbinsaures Alkali geschützte kolloide Iridium zeigt große Beständigkeit gegen Elektrolyte. Die 0,1 prozentige kolloide Lösung konnte 5 mal mit Salzsäure gefällt und durch Natronlauge wieder gelöst werden, ohne daß Koagulation eintrat. In dieser reichlich Chlornatrium und freie Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit, die sich während des abwechselnden Säure- und Alkali-Zusatzes auch stark erwärmt hatte, war nach 3 tägigem Stehen noch keine Ausscheidung von unlöslichem Iridium zu bemerken. Eine mit dem 5 fachen Volumen 10 prozentiger Kochsalzlösung vermischte Probe blieb in der Kälte und bei Kochen unverändert. Gesättigte Kochsalzlösung (5 Vol. : 1 Vol. der Ir-Lösung) brachte erst beim Kochen Fällung hervor. 10 prozentige Natriumphosphatlösung verhielt sich wie die 10 prozentige Chlornatriumlösung. Auch bei Zugabe des 5 fachen Volumens 10 prozentiger Chlor-

kalziumlösung wurde die Iridiumlösung bei Zimmertemperatur nicht beeinflußt, dagegen entstand in der siedenden Flüssigkeit ein schwarzer, flockiger Niederschlag, der alles Iridium in unlöslicher Form enthielt.

II. Um zu einem iridiumreicheren Produkt zu gelangen, wandten wir lysalbinsaures Salz und Iridium im Verhältnis 1 : 1 an.

0,5 lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, 2 ccm einer 25prozentigen Natronlauge und 0,9 g $IrCl_4$, in 25 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Die mit Natriumamalgam reduzierte Flüssigkeit wurde, nachdem sie vom größten Teil des gebildeten Kochsalzes und überschüssiger Natronlauge mittels Dialyse befreit worden war, mit Essigsäure gefällt und der schwarze Niederschlag, der aus dem Hydrosol des Iridiums und freier Lysalbinsäure bestand, wieder in wenig Natronlauge und gegen Wasser dialysiert. Wie bei der Darstellung des Präparats I konnte auch hier im ersten Diffusat etwas Iridium nachgewiesen werden. Ferner fand sich Iridium gelöst im Filtrat von der durch Essigsäure erzeugten Fällung in nicht unbeträchtlicher Menge, ein Beweis dafür, daß die Reduktion mit Natriumamalgam abermals keine vollständige war.

Das feste Produkt besaß dieselben Eigenschaften wie Präparat I.

0,2955 g Sbst.: 0,1191 g Ir, 0,0584 g Na_2SO_4.

Gef. Ir 40,30, Na 6,03."

f) Herstellung von kolloidem Osmium (155)

„Protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium wurde in wässeriger Lösung mit einer ebensolchen von Alkaliosmiat versetzt und die Mischung reduziert. Je nach der Menge des Osmiats im Verhältnis zur organischen Komponente lassen sich Produkte mit mehr oder minder hohem Osmiumgehalt gewinnen. Als Reduktionsmittel dienten Hydrazinhydrat oder Aluminium. Natriumamalgam erwies sich ungeeignet. In einer früheren Mitteilung wurde nachgewiesen, daß Hydrazinhydrat nur in neutraler oder schwach alkalischer Lösung Osmiate wenigstens zum größeren Teil zu elementarem Osmium zu reduzieren vermag. Bei unseren Versuchen, in denen meist alkalische Lösungen zur Anwendung kamen, erhielten wir fast immer kolloide Lösungen von Osmiumoxydhydraten, deren Sauerstoffgehalt ca. 8—10 Proz., auf Osmium bezogen, betrug. Es dürften in den so erhaltenen Reduktionsprodukten Gemische von kolloidem Osmiumtetrahydroxyd mit noch niederen Hydroxyden und wohl auch elementarem Osmiumhydrosol vorliegen. Diese flüssigen Hydrosolgemische wurden mittels Dialyse gereinigt und ließen sich durch vorsichtiges Verdampfen in feste Form

überführen. Werden die so erhaltenen Produkte in gepulvertem Zustande in einer Wasserstoffatmosphäre auf 30—40° erwärmt, so werden sie vollständig zu elementarem, kolloidem Osmium reduziert, das sich leicht in Wasser löst. Das flüssige Hydrosol des Osmiums verhält sich gegen Säuren, Basen und Neutralsalze ebenso beständig wie die von uns beschriebenen Hydrosole der übrigen Platinmetalle. Von diesen unterscheidet sich das kolloide Osmium nur durch seine leichte Oxydierbarkeit an der Luft. Wird kolloides Osmium in festem Zustande einige Zeit im Exsikkator aufbewahrt, so macht sich der charakteristische Geruch des Osmiumtetroxyds bald bemerkbar, und die Substanz verliert stetig an Gewicht. Doch kann in solchen partiell oxydierten Produkten durch Reduktion im Wasserstoffstrom jederzeit das elementare Hydrosol regeneriert werden.

Den bei der Reduktion der Osmiate gemachten Erfahrungen entsprechend, ist auch bei dem vorstehend angegebenen Verfahren zur Darstellung der Osmiumkolloide die Ausbeute nie ganz quantitativ, d. h. es bleibt ein kleiner Teil des angewandten Osmiums in wirklicher Lösung und geht bei der Reinigung durch Dialyse in das Diffusat über. Ein weiterer, allerdings nicht erheblicher Verlust ist durch die schon erwähnte leichte Oxydierbarkeit der Osmiumhydrosole gegeben, wobei flüchtiges und diffusibles OsO_4 entsteht. Geht man von gegebenen Mengen Osmium aus, so ist der Gehalt an kolloidem Osmium stets geringer, als der angewandten Menge entsprechen würde.

Pyrophorische Eigenschaften, wie sie dem bei niederer Temperatur reduzierten, feinverteilten Osmium sonst meist zukommen, haben wir bei unseren, nach verschiedenen Methoden gewonnenen, kolloiden Präparaten nie beobachtet.

Ebenso wie aus den Adsorptionsverbindungen anderer elementarer Hydrosole mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium lassen sich auch aus den flüssigen Hydrosolen des Osmiums die festen Hydrosole, die dann freie Protalbin- oder Lysalbinsäure adsorbiert enthalten, durch Ansäuern fällen. Die Fällungen lösen sich in verdünnten Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften, zeigen aber einen höheren Gehalt an Metallhydrosol, da bei der Fällung stets ein mehr oder minder großer Anteil der organischen Komponente in Lösung bleibt.

Durch Reduktion einer Mischung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium und Alkaliosmiat mit Aluminium gewannen wir kolloide Osmiumlösungen, welche durch Dialyse nicht zu entfernendes Alkalialuminat enthalten. Säuert man diese Lösungen mit einer starken Säure an, so bleibt der größte Teil des Aluminiums in Lösung, während das feste

Osmiumhydrosol neben adsorbierter Lysalbin- und Protalbinsäure und etwas Aluminium, letzteres als adsorbiertes Hydrat oder Salz, in dunklen Flocken gefällt wird, die sich wieder in Alkali lösen. Wird diese durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit zur Trockne gebracht, so resultiert ein in Wasser kolloid lösliches Produkt, das drei Hydrosole, Osmiumoxydhydrat, etwas Aluminat und das Natriumsalz des betreffenden Eiweißspaltungsprodukts, enthält. Durch Reduktion im Wasserstoffstrom entsteht daraus die Adsorptionsverbindung des festen elementaren Osmiumhydrosols mit den beiden vorerwähnten Komponenten."

„Darstellung von kolloidem Osmium unter Zusatz von lysalbinsaurem Natrium

Präparat I. 0,75 g lysalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst und eine schwach alkalische Lösung von 1,5 g Kaliumosmiat $K_2OsO_4 . 2H_2O$ (= 0,77 g Os) ebenfalls in 50 ccm Wasser zugegeben. Die klare, dunkelrote Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat unter Gasentwickelung zunächst tiefblau. Nach halbstündigem, gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln war sie im reflektierten Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht braunschwarz geworden. Wird zu dieser kolloiden Lösung weiter Hydrazinhydrat gegeben, so tritt keine Veränderung in der Färbung mehr ein, obwohl das Reduktionsmittel beim Erwärmen unter Gasentwickelung zersetzt wird. Die Erscheinung beruht offenbar auf Katalyse. Zur Reinigung wurde die kolloide Lösung gegen Wasser dialysiert. Das Diffusat war farblos, enthielt aber etwas gelöstes Osmium. In den folgenden Diffusaten war entweder gar nicht oder nur in Spuren Osmium als Tetroxyd nachweisbar, welches durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs aus dem Kolloid entsteht. Um Verluste an dem wertvollen Osmium zu vermeiden, muß man daher die ersten Diffusate auf dieses verarbeiten.

Die durch Dialyse gereinigte kolloide Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und schließlich bei Zimmertemperatur in vacuo zur Trockne gebracht. Man erhält so schwarze, glänzende, spröde Lamellen, die sich in Wasser leicht mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder lösen. Das Präparat stellt, wie schon eingangs erwähnt, nicht kolloides Osmium, sondern das feste Hydrosol eines Oxyhydrates dieses Elements mit adsorbiertem lysalbinsaurem Natrium dar. Um es in kolloides Osmium überzuführen, reduziert man die zu einem groben Pulver vorsichtig zerdrückte Substanz mit trockenem Wasserstoff zuerst in der Kälte, dann bei 30—40°. Der Prozeß ist

in kurzer Zeit beendigt. Vor dem Einleiten des Wasserstoffs ist die Luft durch Kohlendioxyd und nach beendigter Reduktion durch dieses Gas der Wasserstoff zu verdrängen.

Das so erhaltene feste Hydrosol des elementaren Osmiums unterscheidet sich äußerlich nicht vom Ausgangsmaterial und löst sich leicht in Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht schwarzbraunen, klaren Flüssigkeit.

Die Analyse geschah durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom. Das Osmiumtetroxyd wurde durch alkoholisch-wässeriges Kali absorbiert, dieses mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag zu Osmium reduziert.

0,4123 g Sbst.: 0,1698 g Os. — 0,275 g Sbst.: 0,0291 g Na_2SO_4.
Gef. Os 41,18, Na 3,42.

Da zur Darstellung annähernd gleiche Teile der Komponenten verwendet wurden, hätte ein 50 Proz. Os enthaltendes Präparat resultieren sollen, wenn nicht infolge unvollständiger Reduktion vor der Dialyse und durch Oxydation während derselben Verlust an Osmium eingetreten wäre.

Das Präparat war im Dezember 1902 dargestellt und in einem gut verschlossenen Röhrchen aufbewahrt worden. Es löste sich jetzt, nach Verlauf von mehr als 4 Jahren, in der Kälte, rasch beim Erwärmen, noch vollständig in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften.

II. Die Darstellung des Präparats geschah wie vorstehend angegeben. Auf 0,5 g lysalbinsaures Natrium kamen 1,5 g Kaliumosmiat (= 0,77 g Os). Das in feste Form gebrachte Produkt besaß die Eigenschaften der vorstehenden sauerstoffhaltigen Vorstufe des Präparats I.

Die Os- und Na-Bestimmung wurde wie schon angegeben ausgeführt.

0,5665 g Sbst.: 0,312 g Os, 0,077 g Na_2SO_4.
Gef. Os 55,95, Na 5,47.

Zur Ermittelung des Wassergehalts und des an Osmium gebundenen Sauerstoffs verfuhren wir nach Absatz V einer vorhergehenden Mitteilung[46]). Um Zersetzung der adsorbierten organischen Substanz zu vermeiden, haben wir das im U-Rohr befindliche Präparat nur auf 140—150° erhitzt.

0,5914 g Sbst.: 0,0323 g H_2O (CO_2-Strom), 0,0402 g H_2O = 0,0357 g O (H-Strom).
Gef. H_2O 5,46, O 6,03.

---

[46]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 1378 (1907)

Daraus ergibt sich, auf das im Präparat enthaltene Osmium bezogen, ein Gehalt an 10,78 Proz. Sauerstoff, der annähernd der Zusammensetzung Os_2O_3 mit 11,16 Proz. O entsprechen würde. Der Rest des Präparats wurde dann im Wasserstoffstrom bei 30—40° in elementares Osmium-Hydrosol übergeführt.

Aus dem oben angegebenen Wasser- und Sauerstoffgehalt des kolloiden Oxydhydrats berechnet sich der Osmiumgehalt in dem reduzierten, wasserfreien Produkt zu 63,22 Proz. Es löst sich in kaltem Wasser nur langsam, geht aber bei schwachem Erwärmen vollständig in kolloide Lösung, die im auffallenden Licht schwarz und auch in großer Verdünnung undurchsichtig, im durchfallenden Licht klar und schwarzbraun erscheint.

Drei Jahre nach ihrer Darstellung löste sich die Substanz auf Zusatz einer Spur Alkali in warmem Wasser bis auf einen minimalen Rest zum flüssigen Hydrosol.

III. Darstellung aus 1,5 g lysalbinsaurem Natrium und 5,3 g $K_2OsO_4 . 2\,H_2O$ = 2,75 g Osmium wie schon angegeben.

Nachdem durch Dialyse der größte Teil des überschüssigen Alkalis entfernt worden war, wurde die Flüssigkeit auf das halbe Volumen eingeengt und mit Essigsäure in der Kälte versetzt, wodurch das feste Hydrosol und ein Teil der freien Lysalbinsäure, die vom anorganischen Kolloid adsorbiert wird, ausfällt, während der Rest der organischen Komponente in Lösung bleibt. Man erzielt auf diese Weise eine Anreicherung des Produkts an Osmium. Der auf gehärtetem Filter gesammelte und ausgewaschene, schwarzbraune, flockige Niederschlag wurde in Wasser suspendiert, durch ein paar Tropfen Natronlauge wieder gelöst, dialysiert und dann in der bei Präparat I beschriebenen Weise in feste Form gebracht, die die schon erwähnten Eigenschaften besaß. Im Filtrat von der Fällung mit Essigsäure fand sich etwas Osmium in echter Lösung. Der durch die Säure erzeugte Niederschlag verliert beim Trocknen langsam seine Alkalilöslichkeit, verhält sich demnach wie unsere kolloiden Platinpräparate.

Das noch sauerstoffhaltige Osmiumpräparat wurde wieder mittels Wasserstoff reduziert. Ausbeute 3,2 g. Die Substanz zeigte das Verhalten der vorstehend angeführten Präparate, war in kaltem Wasser langsam, in der Wärme rasch und vollständig löslich.

Die Bestimmung des Osmiums geschah nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom und Auffangen der Verbrennungsprodukte in Alkohol nach Absatz VIII der zitierten Mitteilung.

0,5542 g Sbst.: 0,3455 g Os, 0,1565 g Na_2SO_4.

Gef. Os 62,34, Na 9,13.

Eingangs wurde auf die leichte Oxydierbarkeit unserer kolloiden Osmiumoxydhydrate und des elementaren Osmiumhydrosols hingewiesen: 0,9236 g des trockenen Präparats nahmen im Exsikkator nach 24 Stunden um 0,003 g an Gewicht zu, offenbar durch Sauerstoffaufnahme, und verloren dann im Laufe von 10 Tagen 0,0182 g. Beim Oeffnen des Exsikkators machte sich schon am zweiten Tage der stechende Geruch des Osmiumtetroxyds deutlich bemerkbar.

Das feste Osmiumhydrosol hatte sich also partiell bis zum flüchtigen Tetroxyd oxydiert.

Nach Verlauf von 3 Jahren war die in gut verschlossenen Röhrchen aufbewahrte Substanz in reinem Wasser nur mehr wenig, in ammoniakhaltigem Wasser dagegen noch zum größten Teil kolloid löslich.

IV. 1 g Osmiumtetroxyd = 0,75 g Osmium wurde in 10 ccm Wasser und 0,3 g Natronlauge gelöst, durch einige Tropfen Alkohol zu Osmiat reduziert und mit 1 g lysalbinsaurem Natrium in 50 ccm Wasser gemischt. In bekannter Weise mit Hydrazinhydrat reduziert und dialysiert, lieferte die eingedunstete Lösung das feste Kolloid, das durch Wasserstoff in das elementare Hydrosol übergeführt wurde. Es bildete schwarze, glänzende Blättchen und war in Wasser sehr leicht löslich.

Die Bestimmung des Osmiums und Natriums geschah wie bei Präparat III.

0,1588 g Sbst.: 0,062 g Os, 0,0414 g Na_2SO_4.

Gef. Os 39,04, Na 8,4.

Auf Grund der angewandten Mengenverhältnisse hätte ein Präparat mit 42,8 Proz. Osmium entstehen sollen, wenn nicht wieder infolge unvollständiger Reduktion und partieller Oxydation ein Verlust stattgefunden hätte.

Darstellung von kolloidem Osmium mit protalbinsaurem Natrium

V. Die Darstellung aus 0,5 g protalbinsaurem Natrium und 2 g Kaliumosmiat = 1,04 g Osmium geschah wie angegeben. Nach Ueberführung des kolloiden Oxydhydrats in elementares Osmiumhydrosol bildete das Produkt ein schwarzes, glänzendes Pulver, das sich langsam in kaltem, schnell in warmem Wasser zu einer im reflektierten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht tief schwarzbraunen Flüssigkeit löste.

Die Analyse wurde wie bei Präparat I ausgeführt.

0,521 g Sbst.: 0,2801 g Os, 0,1037 g Na_2SO_4.

Gef. Os 53,76, Na 6,42.

Um festzustellen, ob durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 30—40° eine vollständige Ueberführung in elementares Osmiumhydrosol stattfindet, haben wir den Wasser- und Sauerstoffgehalt der Substanz durch Erhitzen im Kohlensäure- und Wasserstoffstrom wie bei Präparat II bestimmt.

1,1606 g Sbst.: 0,0924 g H_2O (Kohlensäurestrom), 0,0001 g H_2O (Wasserstoffstrom).

Gef. H_2O 7,9.

Die Substanz enthält somit reines, elementares Osmiumhydrosol, dessen Gehalt, auf wasserfreie Substanz berechnet, 58,57 Proz. beträgt.

VI. In Anwendung kamen 0,5 g protalbinsaures Natrium und 3 g Kaliumosmiat = 1,56 g Osmium. Im Diffusat der mit Hydrazinhydrat reduzierten Flüssigkeit fand sich reichlich Osmium.

Das kolloide Oxydhydrat bildete schwarze, glänzende Lamellen, die sich im Wasser mit den schon angeführten Eigenschaften lösten.

In dem Produkt wurden Osmium, Wasser und der an Osmium gebundene Sauerstoff wie bei Präparat II bestimmt.

0,4114 g Sbst.: 0,2244 g Os. — 0,6048 g Sbst.: 0,0437 g H_2O (Kohlensäurestrom), 0,0351 g H_2O, 0,0312 g O (Wasserstoffstrom).

Gef. Os 54,54, H_2O 7,22, O 5,15.

Auf den Osmiumgehalt bezogen ergeben sich 9,44 Proz. Sauerstoff.

Der Sauerstoffgehalt liegt also zwischen dem des OsO und Os_2O_3.

Nach Abzug des Wassers und Sauerstoffgehaltes berechnen sich für das Präparat 62,26 Proz. Osmium (s. u.).

Das kolloide Osmiumhydroxyd-Hydrosol wurde dann bei 40° im Wasserstoffstrom reduziert und so ein Osmiumhydrosol mit den schon beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Wie bei vorstehendem Präparat V wurde das Kolloid auf einen eventuellen Sauerstoffgehalt geprüft. Die Bestimmung des Wassers und des an Osmium gebundenen Sauerstoffs geschah nicht nur durch Wägung des im Chlorkalzium-Apparates absorbierten Wassers, sondern auch aus dem Gewichtsverlust, den die im U-Rohr befindliche Substanz nach dem Erhitzen im Kohlensäure-Wasserstoffstrom erfahren hatte.

0,8482 g Sbst.: 0,0373 g H_2O (Kohlensäurestrom) und 0,0101 g H_2O = 0,0089 g O (Wasserstoffstrom) im Chlorkalziumapparat.

Der Gewichtsverlust im U-Rohr betrug im Kohlensäurestrom 0,032 g und im Wasserstoffstrom 0,008 g. Die Gewichtsabnahme im U-Rohr nach dem Erhitzen im Kohlensäurestrom ist also um 0,0053 g geringer, als die Zunahme im Chlorkalziumapparat, was sich daraus erklären läßt, daß das Osmiumpräparat nach dem Verdrängen der Kohlensäure

durch trockene Luft (behufs Wägung) 0,0053 g Sauerstoff aufgenommen hatte, der dann bei der Reduktion im Wasserstoffstrom als Wasser zur Wägung kam. Es ist daher von der aus dem Reduktionswasser berechneten Sauerstoffmenge von 0,0089 g 0,0053 g in Abzug zu bringen. Dann ergibt sich:

Gef. H_2O 4,54. Gef. O 0,54.

Das Präparat enthält daher ebenfalls fast sauerstofffreies Osmiumhydrosol. Die Osmium- und Natriumbestimmung in dem so erhaltenen Produkt ergab:

0,364 g Sbst.: 0,2247 g Os, 0,0982 g Na_2SO_4.
Gef. Os 61,73. Gef. Na 8,73.

Der weiter oben nach Abzug des Wasser- und Sauerstoffgehalts im Oxydhydrosol berechnete Wert (62,26 Proz.) steht sonach mit dem direkt analytisch gefundenen in befriedigender Uebereinstimmung.

Drei Jahre nach ihrer Darstellung war die Substanz in kaltem Wasser noch leicht und vollständig löslich.

VII. Als Ausgangsmaterialien dienten 1 g OsO_4 = 0,75 g Os und 1 g protalbinsaures Natrium. Die Ueberführung des Tetroxyds in das Osmiat und die Darstellung des elementaren Osmiumhydrosols geschahen wie beim Präparat IV angegeben. Das feste Osmiumhydrosol war in kaltem Wasser sehr leicht und ohne Rückstand löslich und zeigte die bekannten Eigenschaften.

0,0762 g Sbst.: 0,0286 g O, 0,172 g Na_2SO_4.
Gef. Os 37,92. Gef. Na 7,3.

Die vorstehend beschriebenen kolloiden Osmiumpräparate zeigen gegen Elektrolyte dieselbe hohe Beständigkeit wie die analog dargestellten Hydrosole anderer Elemente.

Eine 0,1 Proz. Osmiumhydrosol enthaltende wässerige Lösung behielt nach siebenmaligem Fällen mit verdünnter Salzsäure und jedesmaligem Wiederlösen durch Zusatz verdünnter Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Auch nach zweitägigem Stehen der so behandelten Probe war noch keine Ausflockung bemerkbar.

Als 1 Volum der Osmiumlösung mit dem 4fachen Volum 10prozentiger Kochsalzlösung zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein. Erst nach eintägigem Stehen begann eine partielle Ausscheidung des Gels. Beim Vermischen mit dem 5fachen Volum gesättigter Chlornatriumlösung blieb die Flüssigkeit zunächst unverändert, erst nach 2 Stunden begann die Abscheidung des Gels in Form schwarzer Flocken. Beim Erhitzen bis zum Sieden erfolgte sofort Ausflockung. 10prozentige Natriumphosphatlösung rief weder in der

Kälte noch beim Kochen Koagulation hervor. Nach eintägigem Stehen der gekochten Mischung war der größte Teil des Osmiums abgeschieden.

10prozentige Chlorkalziumlösung (5 Vol.) fällte schon in der Kälte das Hydrosol in schwarzen Flocken. Das vorstehend geschilderte Verhalten ist bedingt durch die Schutzwirkung der adsorbierten organischen Komponente. Dementsprechend sind Präparate mit hohem Osmiumgehalt empfindlicher gegen Elektrolyte als solche mit niederem Gehalt an Metallhydrosol. Die als Vorstufen erhaltenen kolloiden Oxydhydrate zeigen gegen Elektrolyte ebenfalls das vorstehend beschriebene Verhalten."

g) Herstellung von kolloidem Kupfer (148, 149)

Das kolloide Kupfer wurde aus den kolloiden Lösungen des Kupferoxyds hergestellt.

„Kolloides Kupferoxyd

a) Mit protalbinsaurem Natrium

1. 6 g protalbinsaures Natrium (mit 3,0 Proz. Na) werden in 100 ccm Wasser gelöst, die ca. 40° warme Lösung mit der dem Natriumgehalt äquivalenten Menge Kupfersulfat (0,98 g $CuSO_4 . 5 H_2O$) gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit etwas Wasser ausgewaschen und dann in verdünnter Natronlauge gelöst. Die tiefblaue Lösung dialysiert man so lange gegen Wasser, bis im Diffusat Sulfat nicht mehr nachzuweisen ist.

Das Hydrosol, dessen Farbe während der Dialyse in ein unreines Blau übergeht, engte man auf dem Wasserbade ein und trocknete es schließlich in vacuo über Schwefelsäure.

Das Präparat bildet schwarze, spröde, glänzende Lamellen. Im gepulverten Zustand ist es grau gefärbt. Es löst sich vollständig und leicht in kaltem Wasser zu einer im reflektierten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht braunen Flüssigkeit. Erhitzen der festen Substanz auf 100° in vacuo bewirkt keine Veränderung.

0,3862 g Sbst.: 0,0242 g CuO.

Gef. Cu 5,05.

Die wässerige Lösung des Präparats färbte sich auf Zusatz von wenig Natronlauge rot.

10prozentige und gesättigte Kochsalzlösung, im Verhältnis von 2 : 1 zum flüssigen Hydrosol gegeben, rufen weder in der Kälte noch beim Aufkochen Fällung hervor. 10prozentige Chlorkalziumlösung verhält sich in der Kälte ebenso, beim Kochen scheidet sich das Gel in hellgraublauen Flocken aus.

II. 5 g protalbinsaures Natrium (3,37 Proz. Na), in Wasser gelöst, wurden so lange mit Kupfersulfatlösung versetzt, als noch Fällung eintrat, diese abfiltriert, in etwas Natronlauge wieder gelöst und nochmals Kupfersulfat zugegeben, bis eben zur Bildung eines bleibenden Niederschlages, der durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht wurde. Die so erhaltene blaue Flüssigkeit wurde durch Dialyse gereinigt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Schwarzblaue Lamellen, die sich im Wasser zu einer im reflektierten Licht unrein blauvioletten, im durchfallenden Licht braunen Flüssigkeit lösen. Durch Erhitzen auf 100° in vacuo wird das Produkt nicht verändert.

0,788 g Sbst.: 0,084 g CuO. Gef. Cu 8,51.

Aus der Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Säuren die Adsorptionsverbindung des Kupferoxydhydrosols mit freier Protalbinsäure ausgefällt. Ein Ueberschuß des Fällungsmittels löst das Kupfer aus dem Niederschlag heraus. Die durch Säuren erzeugte Fällung löst sich in ätzendem Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften. Mit Ammoniak erhält man dagegen eine echte Lösung.

Die verdünnte, wässerige Lösung des Präparats gibt mit 10 prozentiger Kochsalzlösung erst beim Erwärmen violette Opaleszenz, mit gesättigter Chlornatriumlösung schon in der Kälte; beim Erwärmen scheiden sich graue Flocken des Gels ab. 10 prozentige Chlorkalziumlösung verhält sich ebenso.

III. 6 g protalbinsaures Natrium (3,0 Proz. Na), in 100 g Wasser gelöst, wurden abwechselnd mit Natronlauge und Kupfersulfat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag aufzutreten begann. Die Reinigung und Ueberführung der Lösung in feste Form geschah in der oben angegebenen Weise.

Das Präparat bildete schwarze Lamellen, das Pulver war rotbraun. Die wässerige Lösung erschien im reflektierten Licht als graubraune Milch, im durchfallenden Licht dunkelbraun.

0,454 g Sbst.: 0,068 g CuO. Gef. Cu 11,96.

Gegen 10 prozentige und gesättigte Chlornatriumlösung und 10 prozentige Chlorkalziumlösung verhielt sich die Substanz wie Präparat II. Das Gel schied sich in Gestalt graubrauner Flocken aus.

b) Mit lysalbinsaurem Natrium

IV. 2 g lysalbinsaures Natrium (6,94 Proz. Na) wurden in 50 g Wasser gelöst, mit der dem Natriumgehalt entsprechenden Menge Kupfersulfat (1,15 g) gefällt und dann etwas mehr als die zur Lösung des

Niederschlages erforderliche Menge Natronlauge zugegeben. Die blauviolette Lösung wurde mittels Dialyse gereinigt. Gegen Ende der Dialyse war vorübergehend eine sehr geringe Menge Kupfer im Diffusat nachweisbar. Die Farbe des Hydrosols ging während der Diffusion in schmutzig Blauviolett über.

Das feste Hydrosol bildete schwarze, spröde Lamellen. Die Lösung war im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden Licht unrein blauviolett. Das Präparat veränderte sich nicht beim Erhitzen auf 100° in vacuo.

0,238 g Sbst.: 0,032 g CuO. Gef. Cu 10,74.

V. 3 g lysalbinsaures Natrium wurden in der vorstehend angegebenen Weise mit 2,3 g Kupfersulfat gefällt und weiter verarbeitet.

Das Präparat glich in seinen Eigenschaften dem vorhergehenden, nur war die Lösung des festen Hydrosols im durchfallenden Licht von unrein braunvioletter Farbe.

0,2688 g Sbst.: 0,0388 g CuO, 0,053 g Na_2SO_4. Gef. Cu 11,53, Na 6,39.

Die Lösungen der beiden Präparate IV und V färben sich auf Zusatz von etwas Natronlauge rotviolett. Auf Zusatz verdünnter Essigsäure scheiden sie hellgrünlichblaue Flocken ab, die sich in Natronlauge mit violetter Farbe lösen.

10prozentige überschüssige Chlornatriumlösung wirkt auf das flüssige Hydrosol in der Kälte nicht ein. Beim Aufkochen bleibt die Flüssigkeit anfangs unverändert, nach einigem Stehen tritt Opaleszenz ein.

Mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wird die Mischung opalisierend, und beim Erhitzen scheiden sich graublaue Flocken des Gels ab. Ebenso wirkt auch 10prozentige Chlorkalziumlösung.

VI. Das Präparat wurde aus 5 g lysalbinsaurem Natrium (5,04 Proz. Na) wie V (s. o.) gewonnen. Nach beendigter Dialyse war die Lösung indigoblau.

Schwarze, glänzende, in Wasser leicht lösliche Lamellen, die in dünner Schicht grünliche Farbe besaßen. Die wässerige Lösung war durch das Eindampfen olivenfarbig geworden und ging auf Zusatz von wenig Alkali in violett über.

0,23 g Sbst.: 0,046 g CuO. Gef. Cu 15,98.

Gegen Elektrolyte verhielt sich die Substanz wie Präparat V.

VII. Wurde wie das weiter oben beschriebene Präparat III aus lysalbinsaurem Natrium (5,96 Proz. Na) dargestellt.

Glänzende, schwarze Lamellen, deren wässerige Lösung im durchfallenden Licht eine rötlichbraune, im auffallenden eine unrein schwarzblaue Farbe besitzt. Zusatz von Alkali bewirkte keine Farbenveränderung.

0,4728 g Sbst.: 0,1238 g CuO. Gef. Cu 20,91.

VIII. Darstellung wie bei VII.

Glänzend schwarzblaue Krusten, deren Pulver blaugrüne Farbe zeigt. Die wässerige Lösung erscheint im auffallenden Licht als blaue Milch, im durchfallenden ist sie klar und tiefbraun. Auf Zusatz von ein paar Tropfen Natronlauge wird die Lösung im reflektierten Licht tiefer blau, im durchfallenden ist keine Veränderung zu bemerken.

0,2842 g Sbst.: 0,0832 g CuO, 0,0228 g Na_2SO_4. Gef. Cu 23,39, Na 2,60.

In der wässerigen Lösung des Hydrosols erhält man auf Zusatz verdünnter Säure eine hellgrüne, flockige Fällung, die sich in Natronlauge zu einer dunkelblauen Milch löst. Das zweifache Volumen 10 prozentiger Chlornatriumlösung bewirkt im flüssigen Hydrosol weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Veränderung. Gesättigte Chlornatriumlösung und 10 prozentige Chlorkalziumlösung (1 : 1 Vol.) sind bei Zimmertemperatur ohne Wirkung, beim Kochen fällen sie das Gel in graublauen Flocken."

„Darstellung der roten Modifikation des kolloiden Kupfers auf nassem Wege

a) Kolloides Kupfer mit protalbinsaurem Natrium

I. 1 g der Adsorptionsverbindung von kolloidem Kupferoxyd mit protalbinsaurem Natrium (mit 7 Proz. Kupfer) wurde in 100 g Wasser gelöst und einige Tropfen Ammoniak und etwas mehr als die zur Reduktion erforderliche Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Schon in der Kälte tritt Reduktion ein, kenntlich an dem Hellerwerden der Lösung und an der Gasentwicklung. Die in einem Kölbchen befindliche Mischung wird auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Nach einiger Zeit nimmt die Flüssigkeit die Beschaffenheit einer graugelben, im durchfallenden Licht orangefarbigen Milch an. Der Träger dieser Färbung ist das intermediär entstehende kolloide Kupferoxydul. Bei weiterem Erhitzen färbt sich die Lösung immer dunkler und erscheint im durchfallenden Licht feurigrot. Wenn die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt, wird die nunmehr im reflek-

tierten Licht schwarze Flüssigkeit in flachen Schalen auf dem Wasserbade unter Zusatz eines Tropfens Hydrazinhydrat bis zum dünnen Sirup eingedampft und in vacuo zur Trockne gebracht.

Das Präparat bildet spröde, glänzende, schwarze Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer, leichtlöslich in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften. Beim Stehen der Lösung an der Luft tritt Oxydation zu kolloidem Oxyd ein. Vor Zutritt der Luft geschützt, hatte das feste Präparat seine Eigenschaften über ein Jahr fast unverändert bewahrt. Auch Erhitzen auf 100° in vacuo beeinflußte die Substanz nicht.

0,3057 g Sbst.: 0,0267 g CuO, 0,0325 g Na_2SO_4.
Gef. Cu 6,96, Na 3,33.

II. Als Ausgangsmaterial diente das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Kupferoxyd-Präparat III (mit 11,96 Proz. Kupfer). Die Reduktion geschah in der oben angegebenen Art.

Die feste Substanz glich in ihren Eigenschaften dem vorstehenden Präparat I.

0,2044 g Sbst.: 0,0312 g CuO. Gef. Cu 12,20.

Die wässerige Lösung der beiden Präparate wird auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in dunkelroten, groben Flocken gefällt, die aus dem festen roten Kupferhydrosol mit freier Protalbinsäure bestehen. Natronlauge regeneriert das flüssige Hydrosol.

Versetzt man die wässerigen Lösungen der beiden Präparate mit dem 3fachen Volumen 10prozentiger Chlornatriumlösung, so schlägt die Farbe von Rot in Olivengrün um, und beim Erwärmen fallen dunkle Flocken des Gels aus.

Gesättigte Kochsalzlösung erzeugt schon in der Kälte eine olivenfarbige Suspension.

Gibt man zur Lösung der beiden Präparate einen Ueberschuß 10prozentiger Chlorkalziumlösung, so fällt ein dunkelrotes, flockiges Gel aus, setzt man aber die Lösung tropfenweise zu, so erfolgt erst ein Farbenumschlag in Grün und dann flockige Ausscheidung. Im ersteren Falle wird durch die überschüssige Chlorkalziumlösung die organische Komponente sofort in das Gel verwandelt, welches das rote Kupferhydrosol einhüllt, niederschlägt und vor der weiteren Einwirkung des Elektrolyten schützt. Im anderen Falle wird das Kupferhydrosol in das Gel der anderen Modifikation übergeführt, bevor die Ausflockung der organischen Komponente erfolgt. Letztere wird erst auf weiteren Zusatz von Chlorkalzium in das Gel verwandelt, das nun mit dem adsorbierten und bereits veränderten Kupfergel ausfällt.

Ein auffallendes Verhalten zeigte das in der vorstehenden Mitteilung mit I bezeichnete Präparat. Es gelang nicht, es durch Reduktion mit und ohne Zusatz von Ammoniak in das rote Kupferhydrosol überzuführen. Die Reduktion tritt zwar ein, aber es entstand kein rotes, sondern ein braunes Hydrosol. Ob dieses in Beziehung zu den von Lottermoser und Billitzer erhaltenen Hydrosolen steht, muß dahingestellt bleiben. Als zur Lösung ein paar Tropfen Natronlauge zugesetzt wurden, entstand jedoch ganz glatt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat das charakteristische, rote Kupferhydrosol.

b) Kolloides Kupfer mit lysalbinsaurem Natrium

III. Wurde durch Reduktion der einprozentigen wässerigen Lösung des in der vorhergehenden Mitteilung angeführten Kupferoxyd-Hydrosols IV mit Hydrazin in der oben angegebenen Weise dargestellt und glich in seinen Eigenschaften den schon beschriebenen Präparaten.

0,2528 g Sbst.: 0,0308 g CuO, 0,0478 g Na_2SO_4.
Gef. Cu 9,74, Na 6,13.

IV. Als Ausgangsmaterial verwandten wir Präparat V der voranstehenden Mitteilung. Darstellung und Eigenschaften des Kupferhydrosols wie oben angegeben.

0,2828 g Sbst.: 0,0366 g CuO, 0,0608 g Na_2SO_4.
Gef. Cu 10,34, Na 6,97.

V. Zur Darstellung wurde das in der vorhergehenden Mitteilung angeführte, den höchsten Kupfergehalt zeigende Präparat VIII verwendet. Da in einprozentiger Lösung bei der Reduktion noch Abscheidung von unlöslichem Kupfer erfolgte (z. T. als Metallspiegel), so wurde es in 0,8 prozentiger Lösung reduziert. In dieser Verdünnung nahm die Reaktion nach Zusatz von 1—2 ccm Ammoniak einen glatten Verlauf.

Das Präparat besaß die schon angegebenen Eigenschaften.

0,2363 g Sbst.: 0,075 g CuO. Gef. Cu 25,47.

Die wässerigen Lösungen der Präparate III—V werden durch verdünnte Essigsäure in dunkelroten Flocken gefällt, die sich langsam absetzen und nach mehrstündigem Stehen noch in Alkali lösen. Die regenerierte Lösung zeigte die ursprünglichen Eigenschaften.

Neutralsalze verwandeln die roten Hydrosole in das Gel der blauen Modifikation. So entsteht auf Zusatz des dreifachen Volums 10 prozentiger Chlornatriumlösung sofort Trübung, und die Lösung erscheint nun im durchfallenden Licht blau. Die so in Form einer sehr feinen Suspension in der Flüssigkeit vorhandene Adsorptionsverbindung von

blauem Gel mit der organischen Komponente setzt sich erst nach einiger Zeit in schwarzen Flocken ab. Ebenso wirken schon kleine Mengen gesättigter Chlornatriumlösung und 10prozentiger Kalziumchlorid-Lösung.

c) Kolloides Kupfer mit freier Lysalbinsäure

VI. 1 g des Kupferoxyd-Präparats VIII (siehe die voranstehende Mitteilung) wurde, wie bei obigem Präparat V angegeben, in das rote Kupferhydrosol übergeführt, die Lösung durch kurzes Erwärmen in einer flachen Schale vom zugesetzten Ammoniak größtenteils befreit und die erkaltete Lösung tropfenweise unter Umschütteln so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch Fällung eintrat. Die Adsorptionsverbindung von rotem Kupferhydrosol mit Lysalbinsäure schied sich in fast schwarzen Flocken ab, die auf dem Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und in vacuo getrocknet wurden.

Das Präparat bildete eine glanzlose, leicht zerreibliche, dunkelbraunrote Masse, unlöslich in Wasser, leichtlöslich bei gelindem Erwärmen in sehr verdünntem, wässerigem Alkali. Die Farbe der so erhaltenen kolloiden Lösung war im durchfallenden Licht rot mit violetter Nuance, was darauf hindeutet, daß ein geringer Teil der roten Modifikation sich in die blaue umgewandelt hatte.

0,1092 g Sbst.: 0,1076 g CuO. Gef. Cu 78,73.

Durch die Fällung mit Essigsäure hatte somit eine enorme Anreicherung an kolloidem Kupfer (von 25 Proz. auf fast 80 Proz.) stattgefunden. Die durch Alkali erhaltenen Lösungen sind wenig beständig und beginnen nach kurzer Zeit zu sedimentieren. Nach 24 Stunden hatte sich das Kupfer zu Kupferoxydul oxydiert, das teils als kolloide Lösung, teils als gelbes Gel vorhanden war.

Darstellung auf trockenem Wege

Zur Darstellung der roten Modifikation des kolloiden Kupfers auf trockenem Wege wurde über die feingepulverten, in einem U-Rohr befindlichen, kolloiden Kupferoxydpräparate reiner, trockener Wasserstoff geleitet und das U-Rohr samt Substanz im Paraffinbade erhitzt. Bei 150—170° gab eine Probe die charakteristische Lösung von kolloidem Kupferoxydul. Als dann die Temperatur bis 200° gesteigert wurde, färbte sich die Substanz dunkelbraun und löste sich nun beim Erwärmen mit schön roter Farbe im Wasser. Diese Lösung glich vollkommen in der Färbung den oben beschriebenen roten, flüssigen Hydrosolen. Sowohl die protalbin- wie lysalbinsaures Alkali enthaltenden Präparate zeigten das gleiche Verhalten.

Die festen Reduktionsprodukte stellten braune, glanzlose Massen dar, die sich in Wasser erst bei längerem Erwärmen zu den flüssigen Hydrosolen lösten, und unterschieden sich dadurch ein wenig von den auf flüssigem Wege gewonnenen Substanzen.

Die durch Fällen der Alkalisalze der Protalbin- und Lysalbinsäure mit Kupfersulfat erhältlichen Kupferverbindungen lassen sich auf diesem Wege ebenfalls reduzieren und gehen dabei in die Adsorptionsverbindungen des roten Kupferhydrosols mit den freien Eiweißspaltungsprodukten über.

1 g lysalbinsaures Kupfer wurde als feines, trockenes Pulver im Wasserstoffstrom erhitzt (Temperatur des Paraffinbades 195—200°). Das Reduktionsprodukt bildete ein dunkelbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, das beim Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge in das flüssige, rote Kupferhydrosol überging.

0,09 g Sbst.: 0,0118 g CuO. Gef. Cu 10,48.

Blaue Modifikation des kolloiden Kupfers

Konzentriertere wässerige Lösungen von kolloidem Kupferoxyd mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium werden durch Hydrazinhydrat, nach einigem Stehen in der Kälte, rasch bei vorsichtigem Erwärmen, in das flüssige Hydrosol der blauen Kupfermodifikation übergeführt. Die Lösungen zeigen die von Gutbier angegebenen Eigenschaften, nur sind unsere Lösungen infolge der höheren Konzentration intensiver gefärbt. Versuche, die flüssigen blauen Hydrosole durch Eindunsten in haltbarem Zustande darzustellen, scheiterten an ihrer Unbeständigkeit. Es findet allzuschnell Gelbildung statt.

Dagegen ist es gelungen, das blaue Hydrosol in Kombination mit freier Protalbinsäure durch vorsichtige Fällung mit verdünnter Schwefelsäure in fester Form zu erhalten. Der Niederschlag bildete dunkelkupferfarbige Flocken, welche, um die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs möglichst auszuschließen, unter einer Glasglocke im Kohlendioxydstrom abfiltriert, ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurden. Der noch feuchte Niederschlag löste sich in verdünntem Alkali mit den ursprünglichen Eigenschaften zu einer im reflektierten Licht trüben, kupferroten, im durchfallenden Licht tiefblauen Flüssigkeit. In trockenem Zustande bildete die Substanz eine dunkelbraunrote glanzlose Masse, die sich ebenfalls mit den oben angegebenen Eigenschaften löste. Bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluß trat Gelbildung, an der Luft Oxydation ein.

0,1322 g Sbst.: 0,0234 g CuO. Gef. 14,14.

Das flüssige Hydrosol schied auf Zusatz überschüssiger, gesättigter Chlornatriumlösung und 10 prozentiger Kalziumchloridlösung das Gel in kupferroten Flocken ab. 10 prozentige Chlornatriumlösung und 10 prozentige Dinatriumphosphatlösung sind bei Zimmertemperatur ohne Wirkung."

b) Herstellung von kolloidem Tellur (138) „Braune Modifikation

a) Kolloides Tellur mit protalbinsaurem Natrium

I. 3 g protalbinsaures Natrium wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von 1,77 g Tellursäure (= 1 g Te) und etwas mehr als der zur Neutralisation der letzteren nötigen Menge Sodalösung versetzt. Die gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt und Hydrazinhydrat zugegeben. Die Reaktion machte sich rasch durch Dunkelfärbung und starkes Schäumen der Flüssigkeit bemerkbar. Bei weiterem Erwärmen wurde die Färbung immer intensiver. Die Lösung erschien im reflektierten Licht tief schwarz und auch im durchfallenden Licht nur in dünner Schicht mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig. Wenn eine Probe der Lösung auf weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat beim Erwärmen keine Vertiefung des Farbentons mehr gibt, ist die Reaktion beendigt. Die kolloide Flüssigkeit wurde zur Reinigung der Dialyse unterworfen, dann bei mäßiger Wärme auf dem Wasserbade konzentriert und schließlich im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Wir erhielten auf diese Weise schwarzbraune glänzende Lamellen, die sich im Wasser leicht und vollständig zu einer kolloiden Flüssigkeit mit dem oben angegebenen Aussehen lösten. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet und behielt auch dann ihren Hydrosolcharakter bei.

Zur Bestimmung des Tellurs und Natriums wurde das getrocknete Präparat behufs Zerstörung der organischen Substanz mit reiner konzentrierter Salpetersäure im Einschmelzrohr erhitzt, hierauf der Rohrinhalt auf dem Wasserbade zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure mit Salzsäure eingedampft, das Tellur mit Hydrazinhydrat abgeschieden und gewogen. Das im Filtrat enthaltene Natrium wurde als Sulfat bestimmt.

0,168 g Sbst.: 0,0003 g H_2O. — 0,1628 g Sbst.: 0,0435 g Te, 0,0297 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 0,18, Te 26,72, Na 5,89[49]).

[49]) Die Prozentzahlen von Tellur und Natrium beziehen sich bei sämtlichen Analysen auf wasserfreie Substanz.

Die wässerige Lösung des Kolloids wird durch wenig Essigsäure gefällt, durch einen Ueberschuß derselben wieder gelöst. Verdünnte Salzsäure fällt ebenfalls schwarze Flocken aus, die sich in Natronlauge wieder lösen. Fällen und Wiederauflösen konnten mehrfach wiederholt werden, ohne daß Gelbildung eintrat. 10prozentige Kochsalz- und Natriumphosphatlösung im Ueberschuß erwiesen sich in der Kälte und beim Erhitzen wirkungslos. Ueberschüssige gesättigte Kochsalzlösung und 10prozentige Chlorkalziumlösung erzeugten in der Kolloidlösung erst beim Kochen Trübung und hierauf Fällung schwarzer Flocken des Gels.

Nach dreijähriger Aufbewahrung löste sich das Präparat langsam in kaltem Wasser, rasch beim Erwärmen, unverändert auf.

II. In Anwendung kamen auf 2 g protalbinsaures Natrium 3,54 g Tellursäure (= 2 g Te). Die Darstellung des Präparats geschah in der vorstehend angegebenen Weise. Während der Dialyse hatte sich eine kleine Menge Tellur unlöslich abgeschieden, auch im ersten Diffusat war etwas Tellur nachzuweisen. Die filtrierte kolloide Lösung wurde bei 40—50° im luftverdünnten Raum eingedampft.

Die trockene Substanz bildete fast schwarze, glänzende, spröde Krusten, die sich leicht in Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht in dünner Schicht tiefbraunen Flüssigkeit lösten. Ausbeute 3,5 g.

0,1255 g Sbst.: 0,0020 g H_2O. — 0,1154 g Sbst.: 0,0526 g Te, 0,0228 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 2,31, Te 45,59, Na 6,39.

Gegen Essigsäure, Salzsäure, Natronlauge und Neutralsalze verhielt sich die Substanz genau wie Präparat I.

Während des Aufbewahrens in einem mit Kork verschlossenen Röhrchen ging mit dem Präparat eine langsame Veränderung vor. Nach 3 Jahren war das ursprünglich fast schwarze Produkt braun geworden. Es löste sich noch in Wasser, enthielt aber nur mehr wenig unverändertes Tellurhydrosol, kenntlich an der braunen Farbe der Lösung. Der größte Teil des Tellurs war während des mehrjährigen Aufbewahrens in eine farblose wasserlösliche Substanz übergegangen, die jedenfalls durch Oxydation durch den Sauerstoff der Luft entstanden war und aus Tellurdioxyd oder tellurigsaurem Natrium bestand. Als eine Probe der Lösung mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erhitzt wurde, färbte sie sich wieder dunkler unter Regeneration von kolloidem Tellur.

Daß das Alkali auf das Tellur unter Bildung von Tellurnatrium eingewirkt hat, erscheint ausgeschlossen, da auch Präparate von kolloidem Tellur mit den freien Eiweißspaltungsprodukten im Laufe der Zeit die erwähnte Entfärbung zeigten. Die Anwesenheit von Tellurnatrium hätte sich außerdem durch die charakteristische rote Farbe der Lösung zu erkennen geben müssen. Unter unseren Präparaten befand sich aber eines (Nr. VII, s. u.), das nach 3 Jahren gar kein Tellurhydrosol mehr enthielt und sich fast farblos im Wasser löste.

Kolloides Tellur mit freier Protalbinsäure

III. Für den Versuch wurde das vorstehend beschriebene Präparat II verwendet. 1 g desselben, in Wasser gelöst, wurde vorsichtig so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch Fällung von schwarzen Flocken bemerkbar war. Der Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen dunkelbraune Körner von muscheligem Bruch und schwachem Bronzeglanz, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die Lösungen besaßen die schon angegebenen Eigenschaften. Das Präparat bewahrte seine Alkalilöslichkeit auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo.

0,1165 g Sbst.: 0,0013 g H_2O. — 0,1137 g Sbst.: 0,0827 g Te.
Gef. H_2O 1,11, Te 72,73.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, hatte durch die Fällung eine sehr bedeutende Anreicherung an Tellurhydrosol stattgefunden.

Zur Prüfung des Verhaltens gegen Elektrolyte wurde die feste Substanz in stark verdünntem Ammoniak gelöst. Eine Probe dieser Lösung, wiederholt durch Essigsäure und Salzsäure gefällt, löste sich in Natronlauge immer wieder auf. Gelbildung trat hierbei nicht ein. Gegen Neutralsalze erwies sich das Produkt, seinem hohen Tellurgehalt entsprechend, etwas weniger beständig als das Präparat II, aus dem es dargestellt worden war. So wurde z. B. die Lösung in Ammoniak durch einen Ueberschuß gesättigter Kochsalzlösung schon in der Kälte gefällt.

3 Jahre nach seiner Darstellung war die Substanz in verdünntem Alkali bei gelindem Erwärmen noch vollständig löslich, doch war die Farbe der Lösung nicht mehr intensiv. Ein Teil des Tellurhydrosols war also durch den Luftsauerstoff oxydiert worden.

b) Kolloides Tellur mit lysalbinsaurem Natrium

IV. Die Darstellung des Präparats geschah in der schon angegebenen Art. Auf 3 g lysalbinsaures Natrium kamen 1,77 g Tellursäure (1 g Te entsprechend). Die dialysierte Lösung wurde bei gelinder Wärme in vacuo zur Trockne gebracht.

Die Substanz bildete dunkelbraune glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser zu einer schwarzen, in dünner Schicht dunkelbraunen Flüssigkeit lösten. Erhitzen auf 100° in vacuo ließ das Produkt unverändert.

0,1858 g Sbst.: 0,0138 g H_2O. — 0,1659 g Sbst.: 0,0518 g Te, 0,0347 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 7,44, Te 31,22, Na 6,61.

Das Präparat zeichnete sich durch besonders große Beständigkeit gegen Elektrolyte aus. Nach mehrmaligem Fällen mit Säuren und Wiederlösen in Alkali blieb die Lösung unverändert. 10 prozentige und gesättigte Kochsalzlösung, 10 prozentige Natriumphosphat- und Chlorkalziumlösung, im Ueberschuß zur wässerigen Lösung des Kolloids gegeben, blieben in der Kälte und beim Aufkochen wirkungslos.

Die in einem mit Kork verschlossenen Glasröhrchen aufbewahrte Substanz hatte nach Verlauf von 3 Jahren eine hellbraune Farbe angenommen. Sie löste sich noch vollständig in Wasser, aber nur mehr mit bräunlicher Farbe. Es war somit fast vollständige Oxydation des Hydrosols eingetreten.

V. Zur Gewinnung eines Präparats mit annähernd 50 Proz. Tellurhydrosol wurde eine alkalische Lösung von 2 g lysalbinsaurem Natrium und 3,5 g Tellursäure mit Hydrazinhydrat reduziert. Die Flüssigkeit war nach der Reduktion im auffallenden Licht tief schwarz, im durchfallenden Licht in dünner Schicht dunkelbraun mit einem am Rande der Flüssigkeit wahrnehmbaren violetten Schimmer. Während der Dialyse hatte sich etwas Tellur abgeschieden, und eine geringe Menge desselben konnte auch durch Schwefelwasserstoff im Diffusate nachgewiesen werden.

In festem Zustande bildete die Substanz violettschwarze, schwach glänzende Blättchen, die sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften lösten. Die Ausbeute betrug 3 g.

0,2211 g Sbst.: 0,0228 g H_2O. — 0,1967 g Sbst.: 0,1029 g Te, 0,0883 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 10,31, Te 52,31, Na 13,77.

Die kolloide Lösung zeichnete sich durch große Haltbarkeit aus. Mit Essigsäure entstand darin ein Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure nicht mehr löste, wohl aber in Alkali. Ebenso löste Natronlauge auch die durch Salzsäure erzeugte Fällung. 10 prozentige Kochsalz- und Natriumphosphatlösung im Ueberschuß bewirken weder

in der Kälte noch beim Kochen eine Veränderung des flüssigen Hydrosols. Mit gesättigter Kochsalzlösung entsteht beim Erhitzen Fällung, mit überschüssiger 10prozentiger Chlorkalziumlösung tritt sie schon in der Kälte ein.

Nach dreijähriger Aufbewahrung hatte sich die Substanz in ein grobkörniges, hellgrauviolettes Pulver verwandelt, das sich in Wasser vollständig zu einer im reflektierten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht dunkelbraunen Flüssigkeit löste. Die durch Oxydation bedingte Aenderung in der Farbe des festen Präparats war somit auf die Oberfläche der einzelnen Partikelchen beschränkt geblieben.

Kolloides Tellur mit freier Lysalbinsäure

VI. 1 g des oben beschriebenen Präparats Nr. V wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Der feinflockige violettbraune Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen violettschwarze Körner, die durch verdünnte Alkalien auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo rasch wieder in das flüssige Hydrosol übergingen.

0,0718 g Sbst.: 0,0024 g H_2O. — 0,0698 g Sbst.: 0,0582 g Te.

Gef. H_2O 3,34, Te 83,38.

Die Lösung des Kolloids in ammoniakhaltigem Wasser blieb, wiederholt mit Essigsäure und Salzsäure gefällt und jedesmal wieder in Natronlauge gelöst, unverändert. Infolge des hohen Gehalts an Tellurhydrosol erwies sich die alkalische Lösung gegen Neutralsalze etwas empfindlicher als die bisher beschriebenen Präparate. 10prozentige Natriumphosphatlösung im Ueberschuß, 10prozentige Kochsalzlösung brachte erst beim Kochen Fällung hervor, während gesättigte Kochsalzlösung und 10prozentige Chlorkalziumlösung schon in der Kälte das Gel als flockigen Niederschlag abschieden, doch ist hierzu ein beträchtlicher Ueberschuß der Salze erforderlich.

Nach dreijähriger Aufbewahrung war das Präparat noch unverändert bis auf einen minimalen Rückstand in verdünntem wässerigen Alkali beim Erwärmen löslich.

Blaue Modifikation

a) Kolloides Tellur mit protalbinsaurem Natrium

VII. In Anwendung kamen auf 1 g protalbinsaures Natrium 0,6 g Tellursäure, so daß ein ungefähr 25 Proz. Tellurhydrosol enthaltendes Produkt entstehen konnte.

Das organische Salz wurde in der 30fachen Menge Wasser, die Tellursäure in überschüssiger Sodalösung gelöst, die Flüssigkeiten ge-

mischt und des starken Schäumens wegen in einem geräumigen Kolben über freier Flamme zum Sieden erhitzt. In die schwach siedende Mischung wird dann eine konzentrierte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin vorsichtig eingetragen. Die Reduktion geht ziemlich langsam vor sich. Die Lösung färbt sich erst braun und wird schließlich undurchsichtig. Die Farbe geht dann allmählich in Braunviolett, Blauviolett und schließlich in Indigoblau über. Dabei wird die Färbung immer intensiver, so daß sie nur in dünner Schicht wahrnehmbar ist. Wenn während des Zusatzes von Hydroxylaminchlorhydrat die Kohlensäureentwickelung aufhört, fügt man von neuem Natriumkarbonat hinzu, um die Base in Freiheit zu setzen.

Nach beendigter Reduktion wurde die kolloide Flüssigkeit von den in reicher Menge vorhandenen anorganischen Salzen durch Dialyse befreit, wobei sich etwas unlösliches Tellur absetzte und die Farbe der Lösung von Blau in Blauviolett zurückging, ein Zeichen, daß noch etwas braunes Tellurhydrosol vorhanden und etwas von der blauen Modifikation unlöslich geworden war. Auch im Diffusat fand sich eine kleine Menge Tellur (wahrscheinlich als tellurigsaures Salz).

Die dialysierte Lösung lieferte nach vorsichtigem Einengen auf dem Wasserbade, zuletzt in vacuo über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, das Präparat in Form schwarzer, glänzender, spröder Krusten, die in dünner Schicht violett durchschimmerten und sich auch nach dem Erhitzen auf 100° im luftverdünnten Raum leicht in Wasser lösten. Diese Lösung erschien im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden Licht klar und von blauvioletter Farbe.

0,101 g Sbst.: 0,007 g H_2O. — 0,0915 g Sbst.: 0,0252 g Te, 0,0223 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 6,93, Te 27,55, Na 7,86.

Die wässerige Lösung des Kolloids ließ sich wiederholt durch Essigsäure und Salzsäure fällen und in Alkali wieder lösen, ohne daß Gelbildung eintrat. 10 prozentige und gesättigte Kochsalzlösung sowie 10 prozentige Natriumphosphatlösung bleiben auch in großem Ueberschuß in der Kälte und beim Aufkochen ganz ohne Wirkung auf das flüssige Hydrosol. Nur 10 prozentige überschüssige Chlorkalziumlösung brachte darin beim Kochen eine flockige Fällung des Gels hervor.

Während des Aufbewahrens ging mit dem festen Hydrosol, das sich in einem mit Kork verschlossenen Glasröhrchen befand, eine langsame Veränderung vor.

Als nach Verlauf eines Jahres eine Probe der Substanz in Wasser suspendiert wurde, ging ein Teil in Lösung, die dann alle Eigenschaften

des braunen flüssigen Tellurhydrosols besaß. Die Hauptmenge der Substanz blieb als schwarzes Pulver im Rückstande. Die Farbe der ursprünglichen Lösung war nicht rein blau, sondern blauviolett. Sie bestand, wie schon erwähnt, aus einem Gemisch von wenig braunem und viel blauem Tellurhydrosol. Letzteres war nach einem Jahr in das Gel übergegangen, während die beständigere, braune Modifikation unverändert geblieben war. 3 Jahre nach seiner Darstellung hatte sich das Produkt in eine hellbräunlichgelbe Masse verwandelt, die sich nun wieder vollständig in Wasser zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit löste. Es war somit alles Tellur oxydiert worden. Als diese Lösung mit Hydrazinhydrat erhitzt wurde, entstand eine schwarzbraune Flüssigkeit, die das braune Tellurhydrosol enthielt.

Kolloides Tellur mit freier Protalbinsäure

Dieses Produkt wurde nicht durch Fällung aus der Lösung eines festen Hydrosols gewonnen, sondern direkt aus der durch Behandlung mit Hydroxylamin erhaltenen blauen Kolloidlösung nach kurzer Dialyse ausgefällt. Es kamen die bei Präparat VII angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien in Anwendung. Auf Zusatz von Essigsäure fiel ein blauer, voluminöser Niederschlag aus, der getrocknet indigoähnliche Körnchen bildete, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkali wieder zu einer blauen Flüssigkeit lösten. Trocknen bei 100° in vacuo brachte keine Veränderung in der Löslichkeit hervor.

0,1193 g Sbst.: 0,0103 g H_2O. — 0,1065 g Sbst.: 0,0656 g Te.
Gef. H_2O 8,61, Te 61,59.

Durch das mehrstündige Erhitzen mit Sodalösung während der Reduktion war ein erheblicher Teil der Protalbinsäure weiter hydrolytisch gespalten worden. Bei der Fällung mit Essigsäure blieben die Hydrolisierungsprodukte in Lösung, so daß der Gehalt an Tellur im Niederschlag eine beträchtliche Erhöhung erfuhr.

Die verdünnt-ammoniakalische Lösung des Präparats verhielt sich gegen Säuren und Alkalien wie das vorhergehende Produkt. 10 prozentige Natriumphosphatlösung bewirkte in der Kälte und beim Aufkochen keine Veränderung. 10 prozentige Kochsalzlösung gab beim Kochen, gesättigte Kochsalz- und 10 prozentige Chlorkalziumlösung im Ueberschuß schon in der Kälte Fällung.

Nach dreijähriger Aufbewahrung hatte sich die Substanz in eine grauviolette Masse verwandelt, die sich in Wasser mit braunvioletter Farbe löste. Der größte Teil des Tellurs hatte sich oxydiert.

IX. Das Präparat wurde aus 1 g protalbinsaurem Natrium und 1,77 g Tellursäure wie das vorhergehende dargestellt. Es bildete in fester Form eine schwarzblaue spröde Masse, die sich in der Farbe der Lösung und in der Beständigkeit gegen Wärme und gegen Elektrolyte wie Präparat VIII verhielt.

0,1867 g Sbst.: 0,0123 g H_2O. — 0,173 g Sbst.: 0,1396 g Te.
Gef. H_2O 6,58, Te 80,69.

b) Kolloides Tellur mit lysalbinsaurem Natrium

X. Die Darstellung geschah in der bei Präparat VII angegebenen Weise. Die Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien wurden so gewählt, daß ein Produkt mit mindestens 25 Proz. Tellurhydrosol entstehen konnte. Die äußeren Eigenschaften des festen Präparats waren dieselben wie bei Präparat VII, nur löste sich ersteres noch leichter und rascher in Wasser als dieses.

0,1333 g Sbst.: 0,0112 g H_2O. — 0,12 g Sbst.: 0,0416 g Te, 0,0107 g Na_2SO_4.
Gef. H_2O 8,40, Te 34,66, Na 2,83.

Ein halbes Jahr nach ihrer Darstellung war die Substanz nicht mehr ganz in Wasser löslich, auch nicht nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak. Die Lösung war außerdem nun nicht mehr blauviolett, sondern braunviolett. Wie Präparat VII enthält also auch dieses die beiden Modifikationen zugleich, die braune aber in geringerer Menge. Die blaue Tellurmodifikation war während des Aufbewahrens zum größten Teil in das Gel übergegangen, daher die Aenderung in der Farbe der Lösung.

Nach 3 Jahren war das Präparat entfärbt und in Wasser wieder vollständig löslich geworden (s. Präparat VII).

Kolloides Tellur mit freier Lysalbinsäure

XI. Dieses und die beiden folgenden Kolloide wurden wie die schon beschriebenen Adsorptionsverbindungen von blauem Hydrosol mit freier Protalbinsäure (VIII und IX) dargestellt, nur mit dem Unterschiede, daß die blauen Lösungen nach beendigter Reduktion nicht dialysiert, sondern nach dem Erkalten sofort mit Essigsäure gefällt wurden. Auch wurden bei diesem und dem folgenden Präparat XII die Lösungen während der Reduktion nicht mit Soda, sondern mit Natronlauge alkalisch gemacht, weil beobachtet wurde, daß so die Reduktion rascher vor sich ging. Auf 3 Teile lysalbinsaures Salz kamen 1,77 Teile Tellursäure (1 Teil Te). Essigsäure brachte in der blauen

Lösung einen tiefblauen, flockigen Niederschlag hervor, der in trockenem Zustande eine spröde dunkelblaue Masse bildete, die sich leicht in alkalischem Wasser mit blauer Farbe löste.

0,1379 g Sbst.: 0,0026 g H_2O. — 0,1339 g Sbst.: 0,092 g Te.

Gef. H_2O 1,88, Te 68,77.

Gegen Säuren, Basen und Neutralsalze zeigte die Lösung des Kolloids in verdünntem Alkali dasselbe Verhalten wie die des Präparats VIII.

XII. Wurde wie das vorhergehende Produkt aus 1 Teil lysalbinsaurem Natrium und 1,77 Teilen Tellursäure dargestellt. Die Substanz besaß in festem Zustande und in alkalischer Lösung dieselben Eigenschaften wie Präparat XI.

0,1299 g Sbst.: 0,0025 g H_2O. — 0,1256 g Sbst.: 0,1052 g Te.

Gef. H_2O 1,92, Te 83,75.

Dem hohen Tellurgehalt entsprechend, erwies sich das Kolloid etwas empfindlicher gegen Elektrolyte als die vorstehend beschriebenen. Dreimaliges Fällen durch Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge bewirkte jedoch keine Gelbildung.

10prozentige und gesättigte Kochsalzlösung und 10prozentige Chlorkalziumlösung im Ueberschuß erzeugten in der verdünnt-ammoniakalischen Lösung der Substanz in der Kälte, erstere nach einiger Zeit, letztere rasch einen blauschwarzen, flockigen Niederschlag des Gels. 10prozentige Natriumphosphatlösung erwies sich dagegen wirkungslos.

Nach Verlauf von 3 Jahren zeigte das in einem gut verschlossenen Röhrchen aufbewahrte Präparat äußerlich keine Veränderung. Oxydation hatte also nicht in merklichem Grade stattgefunden, doch war das Präparat nur mehr wenig in Alkali mit violetter Farbe löslich. Die Hauptmenge des blauen Tellurhydrosols war in das Gel übergegangen und nur ein kleiner Teil der blauen Modifikation neben einer Spur der braunen als Hydrosole erhalten geblieben.

XIII. Das Präparat wurde aus 3 Teilen lysalbinsaurem Salz und 3,54 Teilen Tellursäure in bekannter Art gewonnen, nur wurde an Stelle von Aetznatron oder Soda Natriumbikarbonat angewendet und in fester Form portionsweise abwechselnd mit Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen. Die mit Essigsäure ausgefällte Adsorptionsverbindung bildete eine glanzlose, dunkelblaugraue, leicht zerreibliche Masse, die sich leicht schon in der Kälte in verdünntem Alkali mit blauer Farbe löste. Nach dem Erhitzen auf 100° behielt das Produkt seine Alkalilöslichkeit bei.

0,1475 g Sbst.: 0,0037 g H_2O. — 0,1433 g Sbst.: 0,1229 g Te.

Gef. H_2O 2,50, Te 85,76.

Gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze verhielt sich die Substanz wie das vorangehende Präparat. Die im auffallenden Licht schwarze, im durchfallenden Licht blaue Farbe der alkalischen Lösung zeigte das Kolloid auch nach mehrmonatlicher Aufbewahrung. Nach 3 Jahren erwies es sich zum größten Teile oxydiert.

c) Kolloides Tellur mit protalbinsaurem Natrium
(aus Tellurdioxyd durch Reduktion mit Hydrazinhydrat dargestellt)

1 g protalbinsaures Natrium und 1,3 g Tellurdioxyd (= 1 g Te) wurden unter Zusatz von wenig Natronlauge in 40 ccm Wasser siedend gelöst und Hydrazinhydrat in kleinen Anteilen zugegeben. Die Einwirkung macht sich langsam durch Braunfärbung bemerkbar. Bei fortgesetztem Sieden wird die Färbung intensiver und geht über Braunviolett und Violett schließlich in Blau über. Die im auffallenden Licht undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit setzte beim Erkalten einen geringen weißen, kristallinischen Niederschlag von übersaurem tellurigsaurem Natrium ab. Trotz des mehr als einstündigen Kochens war also die Reduktion noch nicht vollständig. Die kolloide Lösung wurde daher unter nochmaligem Zusatz von Hydrazinhydrat ½ Stunde gekocht. Beim Erkalten schied sich nichts Kristallinisches mehr ab. Allzulanges Erhitzen würde die Abscheidung von Tellurgel zur Folge haben. Die durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit wurde dann in der schon angegebenen Weise zur Trockne gebracht.

Die Absorptionsverbindung bildete schwarzblaue spröde Krusten, die beim Zerreiben in ein dunkelblau schimmerndes Pulver zerfielen, das sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo noch mit schön indigoblauer Farbe leicht und vollständig in kaltem Wasser löste. Die Lösung erscheint im auffallenden Licht undurchsichtig schwarzblau und setzt auch nach zweiwöchentlichem Stehen kein Sediment ab[50]).

0,3063 g Sbst.: 0,0223 g H_2O. — 0,284 g Sbst.: 0,1358 g Te.
Gef. H_2O 7,28, Te 47,82.

Die wässerige Lösung des Kolloids wurde durch fünfmaliges, aufeinanderfolgendes Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge nicht verändert.

Das vierfache Volumen 10prozentiger Kochsalzlösung wirkte auf das flüssige Hydrosol ebenfalls weder in der Kälte noch beim kurzen

---

[50]) Die Lösungen des von der braunen Modifikation freien blauen Tellurhydrosols sind von denen des blauen Goldhydrosols äußerlich nicht zu unterscheiden.

Kochen ein. Gesättigte Kochsalzlösung in großem Ueberschuß gab erst beim Kochen Fällung. 10 prozentige Chlorkalziumlösung bewirkte schon in der Kälte Ausscheidung des Gels in feinen dunkelblauen Flocken."

i) Herstellung von kolloidem Selen (137)

„Kolloides Selen mit protalbinsaurem Natrium

a) Reduktion mittels Hydrazinhydrat

I. 3 g protalbinsaures Natrium wurden in der 15 fachen Menge Wasser gelöst und die 1 g Selen entsprechende Menge Selendioxyd (1,63 g) in wässeriger Lösung zugegeben. Hierbei scheidet sich etwas Protalbinsäure aus, die auf Zusatz von Natronlauge wieder in Lösung geht. Die Flüssigkeit versetzt man nun mit 2 g der käuflichen Hydrazinhydratlösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die Flüssigkeit färbt sich unter starker Schaumbildung blutrot. Letztere wird durch Zugabe von etwas Alkohol beseitigt. Durch gelindes Erwärmen wird die Reduktion zu Ende geführt, wobei sich rote Flocken von kolloidem Selen mit freier Protalbinsäure abscheiden. Ohne zu filtrieren, bringt man die Fällung durch Zusatz von Soda wieder in Lösung und reinigt die kolloide Flüssigkeit durch Dialyse gegen destilliertes Wasser. Die Diffusate waren frei von Selen.

Das flüssige Hydrosol des Selens gleicht im auffallenden Licht täuschend arteriellem Blut. Im durchfallenden Licht in dünner Schicht oder bei starker Verdünnung erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar und leuchtend rot gefärbt. Sie wurde bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure eingetrocknet. Das feste Hydrosol bildete dunkelrote, glänzende, emailartige Lamellen, die sich schon in der Kälte leicht und vollständig in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften lösten. Die Ausbeute an festem Hydrosol betrug 3 g. Die Bestimmung des Selens und Natriums in diesen und allen übrigen Präparaten geschah in folgender Weise:

Die Substanz wurde zuerst in vacuo bei 100° getrocknet und eine abgewogene Menge im Einschmelzrohre mit Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt. Die Lösung befreite man durch Eindampfen und schied das Selen durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in elementarer Form ab. Im Filtrat wurde das Natrium als Sulfat bestimmt.

Das Präparat hatte nach dem Erhitzen in vacuo nichts von seiner Löslichkeit eingebüßt.

0,1688 g Sbst.: 0,0048 g H_2O. — 0,4163 g Sbst.: 0,1363 g Se, 0,0204 g Na_2SO_4[51]).

Gef. H_2O 2,84, Se 32,74, Na 4,9.

Eine Probe der Substanz in wässeriger Lösung ergab auf Zusatz von wenig Essigsäure eine Fällung, die sich im Ueberschuß der Säure wieder kolloid löste. Die Flüssigkeit wurde nun mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf Essigsäure wieder eine schwache Fällung hervorrief, die auf Zugabe von Natronlauge verschwand. Dann wurde die Fällung und Lösung noch zweimal durch Salzsäure und Natronlauge hervorgerufen, ohne daß trotz der wiederholten Behandlung mit Säure und Alkali Gelbildung eintrat.

Auch auf Zusatz eines großen Ueberschusses 10prozentiger Kochsalzlösung blieb die Lösung des Präparats in der Kälte und beim Aufkochen unverändert. Gesättigte Chlornatriumlösung scheidet erst beim Kochen das Gel ab. 10prozentige Natriumphosphatlösung verhielt sich wie 10prozentige Kochsalzlösung. 10prozentige Chlorkalziumlösung erzeugt, im Ueberschusse zugesetzt, schon in der Kälte eine feinflockige schwache Fällung.

Nach 2½jähriger Aufbewahrung hatte das Präparat eine etwas hellere Farbe angenommen. Ein geringer Teil des Selens war in dem nicht genügend verschlossenen Gläschen durch den Luftsauerstoff oxydiert worden. Die Substanz löste sich in Wasser zu einer blutroten Flüssigkeit, nur ein geringer Teil blieb als schwache Trübung suspendiert und ging auch nicht in Lösung als die Flüssigkeit unter Zusatz eines Tropfens Sodalösung erwärmt wurde.

II. 3 g protalbinsaures Natrium, in 50 g Wasser gelöst, wurden mit der 3 g Selen entsprechenden Menge seleniger Säure in wässeriger Lösung versetzt, die entstandene Fällung mit Natronlauge beseitigt und die Mischung durch Hydrazinhydrat und Salzsäure reduziert. Die Reinigung und Isolierung des festen Hydrosols geschah in der oben angegebenen Art. Die feste Substanz bildete braunrote, schwach glänzende Lamellen und Krusten, die in Wasser vollständig löslich waren. Die Ausbeute betrug 6 g.

0,461 g Sbst.: 0,0207 g H_2O. — 0,4403 g Sbst.: 0,2101 g Se, 0,1289 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 4,49, Se 47,71, Na 9,47.

---

[51]) Der Prozentgehalt an Selen und Natrium bezieht sich bei diesen und allen anderen Präparaten auf wasserfreie Substanz.

Das Präparat war nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo nur mehr teilweise in Wasser löslich und auch gegen Neutralsalze etwas empfindlicher als Substanz I.

Bei aufeinanderfolgender Fällung, erst mit Essigsäure, dann mit Salzsäure, und jedesmaligem Wiederlösen in Natronlauge trat keine Gelbildung ein, trotzdem sich die Flüssigkeit hierbei stark erwärmt hatte.

10prozentige Kochsalzlösung war in der Kälte wirkungslos. Beim Erwärmen der Mischung schlug die Farbe von Blutrot in Rotbraun um und es trat langsam Trübung ein. Ebenso verhielt sich 10prozentige Natriumphosphatlösung. Gesättigte Kochsalzlösung rief beim Kochen Fällung hervor. 10prozentige Chlorkalziumlösung erzeugte Trübung, und nach einiger Zeit schied sich das Gel in Flocken aus.

Nach 2½jähriger Aufbewahrung zeigte sich das Präparat nur wenig verändert. Der größte Teil der Substanz war noch als Hydrosol vorhanden.

b) Reduktion mit Hydroxylamin

III. Zur Anwendung gelangten 2 g protalbinsaures Natrium und 1,09 g Selendioxyd in 60 g Wasser und der zur Neutralisation der selenigen Säure erforderlichen Menge Natronlauge gelöst. Es wurde zuerst nur die zur Reduktion des Selendioxyds theoretisch nötigen Menge mit Soda neutralisiertes Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt.

Es trat schwache Rotfärbung ein. Eine energische Reduktion ging jedoch erst vor sich, als festes Hydroxylaminchlorhydrat in die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit eingetragen wurde. Nach beendigter Reaktion wurde die im durchfallenden Licht prächtig rot gefärbte Lösung dialysiert und in bekannter Weise das feste Hydrosol isoliert. Wir bekamen es in dunkelrot durchscheinenden Blättchen, die sich leicht in Wasser zu einer dem arteriellen Blut gleichenden Flüssigkeit lösten. Ausbeute 2 g.

0,1263 g Sbst.: 0,0011 g H_2O. — 0,1249 g Sbst.: 0,0427 g Se; 0,0157 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 0,87, Se 34,18, Na 3,52.

Gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze verhält sich die Substanz wie das oben beschriebene Präparat I, nur mit dem Unterschied, daß 10prozentige Chlorkalziumlösung im Ueberschuß erst beim Kochen die Umwandlung in das sich flockig abscheidende Gel bewirkt.

Nach zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Produkt bis auf einen minimalen Rest mit den ursprünglichen Eigenschaften in kaltem Wasser.

Kolloides Selen mit freier Protalbinsäure

IV. Wie schon angegeben, werden die wässerigen Lösungen der vorstehend beschriebenen Präparate durch verdünnte Säuren gefällt, wobei sämtliches Selen in Kombination mit freier Protalbinsäure sich abscheidet. Ein Teil der letzteren bleibt jedoch in Lösung, so daß die Fällungen einen erheblich höheren Selengehalt aufweisen als das Ausgangsmaterial.

1 g des Präparates I (mit 32,74 Proz. Se), in wenig Wasser gelöst, wurde vorsichtig mit Essigsäure versetzt, solange noch Ausscheidung von roten Flocken bemerkbar war, der Niederschlag abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

In trocknem Zustande bildete die Substanz eine lockere, rotbraune Masse, die sich in alkalihaltigem Wasser mit den Eigenschaften des Ausgangsmaterials wieder löste. In Wasser war sie ganz unlöslich. Auch nach dem Trocknen in vacuo bei 100° behielt das Produkt seine Alkalilöslichkeit.

0,455 g Sbst.: 0,0093 g H_2O. — 0,1823 g Sbst.: 0,0731 g Se.
Gef. H_2O 2,04, Se 40,15.

Gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze zeigte die Substanz, nachdem sie in wenig stark verdünnter Sodalösung gelöst worden war, fast genau dasselbe Verhalten wie das Ausgangsmaterial.

Nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Produkt noch vollständig und leicht in verdünntem Alkali mit blutroter Farbe.

V. In der vorstehend angegebenen Weise wurde aus Präparat II (mit 47,7 Proz. Se) ein Produkt erhalten, das in trockenem Zustande eine rotbraune Farbe besaß und sich ebenfalls leicht in verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien kolloid löste. Diese Lösungen waren jedoch weniger haltbar, nach einiger Zeit ging ein Teil des Hydrosols in das sich flockig abscheidende Gel über.

0,3251 g Sbst.: 0,0141 g H_2O. — 0,3012 g Sbst.: 0,2052 g Se.
Gef. H_2O 4,36, Se 68,11.

Nach Verlauf von zwei Jahren wurden Proben des exsikkatortrockenen und des bei 100° in vacuo getrockneten Präparates in Wasser suspendiert. Auf Zusatz einer geringen Menge Sodalösung gingen beide Präparate mit im auffallenden Licht ziegelroter Farbe bis auf einen unbedeutenden Rest in kolloide Lösung. Das Produkt ist somit in festem Zustande weit haltbarer als in Gestalt des flüssigen Hydrosols.

Kolloides Selen mit lysalbinsaurem Natrium

a) Reduktion mittels Hydrazinhydrat

VI. Das Präparat wurde in bekannter Weise aus 2 Teilen lysalbinsaurem Natrium und der 1 Teil Selen entsprechenden Menge seleniger Säure durch Reduktion mit Hydrazinhydrat dargestellt. Die trockene Substanz bildete rotbraune, glänzende Blättchen, die sich leicht und vollständig mit den bereits angegebenen Eigenschaften in Wasser lösten. Nach dem Erhitzen in vacuo auf 100° war die Löslichkeit der Substanz unverändert geblieben.

0,2051 g Sbst.: 0,0087 g H_2O. — 0,191 g Sbst.: 0,0815 g Se, 0,0563 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 4,24, Se 42,67, Na 9,58.

Wiederholtes Fällen mit Essigsäure und Salzsäure nach jedesmaligem Wiederauflösen des entstandenen Niederschlags in verdünnter Natronlauge bewirkte keine Veränderung in der kolloiden Lösung.

10 prozentige Kochsalz- und Natriumphosphatlösung im Ueberschuß erwiesen sich in der Kälte und beim Aufkochen ebenfalls wirkungslos. Ueberschüssige gesättigte Kochsalzlösung erzeugt in der Wärme, 10 prozentige Chlorkalziumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur rote, feinflockige Fällung des Gels.

Nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Präparat mit den ursprünglichen Eigenschaften in Wasser bis auf einen geringen Rückstand, der nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak auch kolloid gelöst wurde.

VII. Bei diesem Versuch kamen auf 3 g lysalbinsaures Natrium 4,9 g Selendioxyd, 3 g Selen entsprechend, so daß ein Produkt mit 50 Proz. kolloidem Selen entstehen konnte. Die Reduktion geschah in der schon beschriebenen Art. Während der Dialyse schied sich etwas elementares Selen unlöslich ab.

In trockenem Zustande stellte das Präparat schwachglänzende, rotbraune Krusten und Blättchen dar, die sich in Wasser mit schön dunkelroter Farbe lösten. Im reflektierten Lichte glich die Flüssigkeit venösem Blute. Die Ausbeute betrug fast 6 g.

Nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum bei 100° blieb die Löslichkeit des Präparates erhalten, nur war die Farbe etwas braunstichiger geworden, und nach langem Stehen schied sich aus der Lösung eine kleine Menge Selen ab.

0,6027 g Sbst.: 0,0261 g H_2O. — 0,4239 g Sbst.: 0,2116 g Se, 0,1749 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 4,33, Se 49,91, Na 13,35.

Die Lösung der bei Zimmertemperatur im Exsikkator getrockneten Substanz wurde durch mehrmaliges Fällen mit Säure und Wiederlösen in Alkali nicht verändert. 10 prozentige Kochsalzlösung im Ueberschuß bewirkte beim Erhitzen zwar keine Fällung, aber die im durchfallenden Licht rote Farbe der Lösung ging in Rotbraun über. Ebenso verhielt sich 10 prozentige Natriumphosphatlösung. Gesättigte Kochsalzlösung und 10 prozentige Chlorkalziumlösung riefen, erstere in der Wärme, letztere schon bei Zimmertemperatur, Trübung der kolloiden Lösung hervor.

Nach 2½ jähriger Aufbewahrung löste sich sowohl die bei gewöhnlicher Temperatur, als auch die bei 100° in vacuo getrocknete Substanz zum größeren Teil unverändert in Wasser. Der Rückstand ging bei gelindem Erwärmen mit stark verdünntem Ammoniak ebenfalls teilweise in kolloide Lösung.

b) Reduktion mit Hydroxylamin

VIII. Die Substanz wurde genau wie das unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium gewonnene Präparat III (s. o.) dargestellt. In festem Zustande bildete das Produkt glänzende, blutrot durchscheinende Lamellen von dunkelroter Oberflächenfarbe. Es löste sich leicht und vollständig in Wasser und behielt diese Eigenschaft auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo.

0,148 g Sbst.: 0,0052 g H_2O. — 0,1362 g Sbst.: 0,0786 g Se, 0,0116 g Na_2SO_4.

Gef. H_2O 3,51, Se 57,70, Na 2,71.

Nach den angewandten Mengenverhältnissen (2 Teile Natriumsalz, 1 Teil Selen) hätte ein Präparat mit ca. 33 Proz. kolloidem Selen entstehen können. Durch das längere Erhitzen in alkalischer Lösung wurde jedoch ein Teil der organischen Komponente gespalten und die Hydrolysierungsprodukte nebst etwas lysalbinsaurem Salz, welches ebenfalls etwas diffusibel ist, während der Dialyse entfernt, woraus sich der hohe Prozentgehalt an Selenhydrosol erklärt.

Die wässerige Lösung des Kolloids behielt nach viermaligem Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. 10 prozentige und gesättigte Kochsalzlösung, sowie 10 prozentige Natriumphosphatlösung sind in der Kälte und beim Aufkochen wirkungslos. 10 prozentige Chlorkalziumlösung erzeugt erst beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Fällung von dunkelroten Flocken, die kein Kalzium enthalten.

Zwei Jahre nach ihrer Darstellung löste sich die Substanz noch spielend leicht und ohne Rückstand in kaltem Wasser.

Kolloides Selen mit freier Lysalbinsäure

IX. 1 g des Präparats Nr. VI (mit 42,67 Proz. Se, s. o.) wurde in Wasser gelöst und so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch Fällung eintrat. Der ziegelrote flockige Niederschlag wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war (zur Neutralisation des aus dem Glase aufgenommenen Alkalis), in vacuo getrocknet und so in Form rotbrauner, leicht zerreiblicher Körner gewonnen, die sich nicht in Wasser, dagegen in stark verdünnter Natriumkarbonatlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder lösten. Die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz war in verdünntem Alkali leicht löslich geblieben.

0,1793 g Sbst.: 0,0021 g H_2O. — 0,1653 g Sbst.: 0,1577 g Se.
Gef. H_2O 1,17, Se 95,40.

Die wässerige Lösung der Substanz beginnt nach zweimaligem Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge infolge der eintretenden Gelbildung sich zu trüben. Ueberschüssige 10prozentige Kochsalzlösung bewirkt ebenfalls schon bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit Trübung. Bei Anwendung gesättigter Kochsalz- und 10prozentiger Chlorkalziumlösung tritt die Abscheidung des Gels sofort ein, während 10prozentige Natriumphosphatlösung in der Kälte keine Veränderung und beim Kochen nur eine dunklere Färbung hervorrief.

Nach 2½jähriger Aufbewahrung wurde das Präparat in Wasser suspendiert und 1 Tropfen Ammoniaklösung hinzugefügt, worauf in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen rasch Lösung eintrat und nur ein unbedeutender Rest ungelöst blieb. Die so erhaltene Flüssigkeit besaß die schon beschriebenen Eigenschaften des flüssigen Selenhydrosols.

X. Dieses Produkt wurde aus dem Präparat Nr. VII (mit 49,9 Proz. Se) durch Fällen mit Essigsäure in der vorstehend angegebenen Weise erhalten.

Es bildete getrocknet eine dunkelrote, amorphe Masse, die sich in verdünntem, wässerigem Alkali, besonders beim Erwärmen, rasch zu einer blutroten, kolloiden Flüssigkeit löste. Nach mehrtägigem Stehen bildete sich in dieser Lösung ein unbedeutendes feinpulveriges rotes Sediment.

0,23 g Sbst.: 0,001 g H_2O. — 0,2009 g Sbst.: 0,195 g Se.
Gef. H_2O 0,43, Se 97,06.

Das Präparat besaß somit einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Selenhydrosol, trotzdem erwies es sich gegen Elektrolyte noch recht beständig.

Nach halbjähriger Aufbewahrung löst sich die Substanz in verdünntem Ammoniak in der Kälte nur wenig, sofort und vollständig aber bei schwachem Erwärmen. Diese Lösung gab mit Essigsäure eine Fällung, die zwar nicht durch Natronlauge, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Lösung ging.

10prozentige Natriumphosphatlösung, im Ueberschuß zur verdünnten ammoniakalischen Lösung des Kolloids gegeben, bewirkte weder in der Kälte noch beim Aufkochen eine Veränderung. Das mehrfache Volumen 10prozentiger Kochsalzlösung wirkte bei Zimmertemperatur nicht ein, beim Kochen schieden sich rote, gelatinöse Flocken ab. Ueberschüssige gesättigte Kochsalz- und 10prozentige Chlorkalziumlösung fällten schon in der Kälte das Gel in Flocken. 2½ Jahre nach seiner Darstellung war sowohl das bei gewöhnlicher Temperatur als auch das bei 100° in vacuo getrocknete Präparat in verdünntem Ammoniak in der Wärme bis auf einen unbedeutenden Rest unverändert löslich."

15. Die Methode von Henrich und Garbowski (113, 114)

Henrich schreibt unter anderem folgendes:

I. Kolloides Gold

„Aus Lösungen der Goldchlorwasserstoffsäure habe ich mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallol grün, blau, rosa, violett und rot gefärbte Goldsole erhalten. In der Regel entstehen in saurer Lösung blaue, hier und da auch grüne und rosa gefärbte, in alkalischer violette und rote Sole. Erstere sind relativ unbeständig, letztere erwiesen sich oft als sehr beständig.

Die Menge des Reduktionsmittels darf man bei der Herstellung kolloider Goldlösungen nicht zu gering und nicht zu groß bemessen, sonst erhält man grünliche oder wenig beständige Lösungen.

Was den Einfluß des Neutralisationsmittels anbetrifft, so erwiesen sich schwache Alkalien als am geeignetsten. Will man rote Lösungen erhalten, so ist eine mit empfindlicher Lackmustinktur deutlich nachweisbare alkalische Reaktion erforderlich. Soda- und Pottaschelösungen gaben gute Resultate. Natriumazetat liefert in Gemeinschaft mit Hydrochinon und Brenzkatechin meistens unschöne, schmutzig blaue und grüne Lösungen, während Natriumphosphat sich in seinem Verhalten der Soda nähert.

Die meisten kolloiden Goldlösungen wurden mit Brenzkatechin dargestellt, das sich bei der Dialyse leicht durch die grüne Färbung

nachweisen läßt, die es mit Eisenchlorid gibt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Meist war bei der Dialyse von ca. 200 ccm kolloider Goldlösung gegen je 2—3 Liter Wasser nach zweimaligem Wasserwechsel kein Brenzkatechin mehr nachzuweisen.

Was nun die geeignetste Konzentration der Lösung von Chlorgoldwasserstoffsäure anbetrifft, so wurden systematische Versuche darüber angestellt. Ich bereitete mir eine $^1/_{100}$-n. Lösung von Chlorgoldwasserstoffsäure (Kahlbaum'sches Präparat) in doppelt destilliertem Wasser, aus der dann stets durch entsprechende Verdünnung die gewünschte Konzentration hergestellt wurde.

Die hier besprochenen Versuche wurden mit Hydrochinon und Brenzkatechin als Reduktionsmittel in saurer oder schwach alkalischer Lösung gemacht.

Bereits mit $^1/_{200}$-n. Goldlösungen entstehen blaue und rote kolloide Goldlösungen, aber sei es, daß die größeren Konzentrationen der Beimengungen oder des Metalles selbst die Ursache sind, die Lösungen scheiden bereits nach einem Tage das Metall als blaues oder purpurnes Pulver ab. $^1/_{600}$- und $^1/_{800}$-n. Goldchloridlösungen geben schon haltbare Goldsole, besonders wenn man sie bald nach der Herstellung dialysiert. Die beständigsten Hydrosole erhielt ich aber, als ich von $^1/_{1000}$-n. Goldchloridlösungen ausging. In der Regel entstehen in saurer Flüssigkeit — schon in der Kälte — grüne und blaue, in schwach alkalischer violette bis rote kolloide Lösungen von metallischem Gold. Zuweilen erhält man in saurer Lösung auch prachtvoll rosa gefärbte, stark fluoreszierende Flüssigkeiten. Die grünen und blauen Lösungen sind stets klar durchsichtig, zeigen aber sehr oft im auffallenden Licht roten oder goldigen, metallischen Glanz. Hier und da wurden auch rein indigoblaue Lösungen, ohne diesen Glanz, beobachtet. Die violetten und roten Goldlösungen zeigen diesen Glanz im auffallenden Licht zuweilen, meist fehlt er.

Was die Beständigkeit der reinen, dialysierten Lösungen anbetrifft, so ist dieselbe bei den grünen und blauen relativ gering, bei den violetten und roten wesentlich größer und am größten, wenn letztere keinen Metallglanz besitzen.

Daß hier wirklich kolloide Lösungen vorliegen, ergibt sich aus ihrem Verhalten. Man kann sie beliebig oft durch ein gehärtetes Filter gießen, ohne daß Metall zurückbleibt. Kocht man die Lösungen unter Rückfluß, so scheidet sich kein Metall ab. Im elektrischen Stromgefälle werden die Metallteilchen zum positiven Pol getrieben und sammeln sich dort an, während um den negativen Pol eine wasser-

klare Zone entsteht. Wird der Strom nach nicht zu langer Zeit unterbrochen, so genügt es, die Flüssigkeit durchzurühren, um den ursprünglichen kolloiden Charakter wieder herzustellen. Als die rein roten, nicht fluoreszierenden Lösungen auf dem Wasserbade verdampft wurden, gaben sie ein goldglänzendes, in dünner Schicht durchsichtiges, festes Sol, das nach nunmehr mehr als zwei Monaten sich noch kolloid in Wasser löst. Ja, als diese Lösungen eine Viertelstunde lang vollkommen gefroren waren, hatte ihr kolloider Charakter sich nach dem Auftauen in keiner Weise geändert.

Auch das bekannte Verhalten gegen Elektrolyte, wie Lösungen von Säuren, Basen und Salze, zeigten diese Flüssigkeiten in höchst charakteristischer Weise. Am empfindlichsten erwiesen sie sich gegen Chlorbarium und Chlorzink. Es genügte ein Tropfen einer $^1/_{10}$-n. Lösung dieser Salze, um in 5 ccm Goldlösung jenen charakteristischen, an die Lackmusreaktion erinnernden Farbenumschlag und damit Aufhebung des kolloiden Charakters hervorzurufen. In voller Uebereinstimmung mit Bredig's Resultaten[52]) zeigte es sich, daß ein Zusatz von Gelatine zu rotem Goldsol die Koagulierbarkeit durch Elektrolytzusätze aufzuheben vermag. Auf Zusatz von Alkohol zu einer solchen Mischung wird aber mit der Gelatine auch das Gold niedergerissen, während Zusatz von Alkohol zu einer nicht mit Gelatine vermischten Goldlösung keine Koagulierung hervorbringt.

Endlich wurde festgestellt, daß auch die Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd mit diesen Lösungen genau so eintritt, wie es Bredig bei den seinen beschreibt.

1. Blaue kolloide Goldlösung, hergestellt mit Hydrochinon. 50 ccm einer $^1/_{1000}$-n. Lösung von Chlorgoldwasserstoffsäure wurden zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm heißer $^1/_{100}$-n. Hydrochinonlösung unter Umrühren rasch versetzt. Alsbald war die Flüssigkeit mit tiefblauer Farbe durchsichtig und zeigte im auffallenden Lichte roten, kupferartigen Metallglanz. Nach zehn Minuten langem Stehen wurde dialysiert und die Lösung durch Niveaudifferenz konzentriert. Hierbei setzte sich bereits etwas blaues Gold nieder, von dem abfiltriert wurde. So blieben 35 ccm blauer Goldlösung, die beliebig oft durch ein gehärtetes Filter gegossen werden konnte, ohne einen Rückstand auf demselben zu hinterlassen. Auch bei nicht zu langem Kochen unter Rückfluß bewahrte diese Flüssigkeit ihren kolloiden Charakter. Sehr rasch war aber der Zusammenhang der Teilchen gelöst, als die Lösung einge-

52) Anorganische Fermente, S. 29.

dampft oder mit gewissen Säuren, Basen und Salzen versetzt wurde. Zu den Fällungsversuchen wurde obige Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Als 5 ccm dieser Lösung mit 1 ccm $^{1}/_{10}$-n. Salzsäure vermischt wurden, trat ein Blasserwerden der Flüssigkeit und Abscheidung des Goldes ein. — 2 ccm obiger Lösung, mit 1 Tropfen $^{1}/_{10}$-n. Chlorbariumlösung versetzt, ließen das Gold sehr bald unlöslich niederfallen. Chlornatrium wirkt viel gelinder. 1 Tropfen einer $^{1}/_{10}$-n. Lösung vermag in 2 ccm keine Abscheidung zu bewirken. 1 Tropfen einer $^{1}/_{1}$-n. Kochsalzlösung verursacht zwar allmähliches Niederfallen des Goldes, aber der Prozeß geht viel langsamer vor sich als mit der zehnmal verdünnteren Chlorbariumlösung.

2. Rosa gefärbte kolloide Goldlösung. Sie wurde hier und da erhalten, als 50 ccm $^{1}/_{1000}$-n. Chlorgoldwasserstofflösung mit 10 ccm 0,015-n. Hydrochinonlösung versetzt wurden. Die Flüssigkeit war im durchfallenden Licht leuchtend rosa gefärbt, im auffallenden zeigte sie intensiven Metallglanz. Nach dem Dialysieren vertrug sie ohne Veränderung häufiges Filtrieren, Kochen unter Rückfluß und längeres Stehen. Gegen Säuren und Salze verhält sie sich ähnlich wie Lösung Nr. 1. Länger als einen Monat hat sich indessen noch keine dieser Lösungen gehalten.

3. Rote, metallglänzende, kolloide Goldlösung. 150 ccm einer $^{1}/_{500}$-n. Chlorgoldlösung wurden zum Sieden erhitzt, mit 40 Tropfen Sodalösung (23 Proz. Natriumkarbonat) versetzt und heiß mit einer heißen Lösung von 45 ccm $^{1}/_{100}$-n. Brenzkatechinlösung versetzt. Die Flüssigkeit nimmt eine immer intensiver rot werdende Farbe an. Nach einviertelstündigem Stehen wurde begonnen, gegen ca. 2 Liter Wasser zu dialysieren, wobei nach jedesmaligem Wasserwechsel das äußere Niveau etwas niedriger gestellt wurde als das der Goldlösung. Die Brenzkatechinreaktion mit Eisenchlorid war bereits nach zweimaligem Wasserwechsel nicht mehr nachweisbar. Zuletzt begannen sich purpurfarbige, goldglänzende Flocken auf der Oberfläche der Goldlösung abzuscheiden, die sich als in Wasser löslich erwiesen. Als das Volumen der Goldlösung nur noch 125 cm betrug, wurde filtriert. 100 cm dieser Flüssigkeit enthielten 0,047 g Gold.

Diese Goldlösung läßt sich beliebig verdünnen und häufig filtrieren, ohne ihren kolloiden Charakter einzubüßen. Auch ein festes purpurfarbiges Sol läßt sich erhalten, wenn man vorsichtig auf dem Wasserbade eindampft und Ueberhitzung vermeidet. Sowie aber die feste Masse ihre Purpurfarbe verliert und schwarz wird, löst sie sich nicht mehr in Wasser. Eine etwas verdünnte Goldlösung wurde sieben

Stunden lang im Wasserbade erhitzt und dann filtriert. Sie hatte nichts von ihrem kolloiden Charakter eingebüßt. Ja, als sie in einer Kältemischung bei — 20° völlig gefroren wurde und eine Viertelstunde in diesem Zustand verblieb, war sie nach dem Auftauen noch ebenso haltbar wie vorher.

Ueber das Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze wurden folgende Erfahrungen gesammelt. Auf Zusatz vieler derselben erfolgt der Menge entsprechend ein Farbenumschlag und damit Aufhebung des kolloiden Zustandes. Die Salze wirken ganz wesentlich intensiver als die Säuren und Basen. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Schwefelsäure und Salzsäure, zu 5 ccm der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Goldlösung gesetzt, war nicht imstande, die Abscheidung zu bewirken, während die gleichen Mengen gleich konzentrierter Lösungen von Chloriden des Kalziums, Bariums und Zinks sehr baldiges Niederfallen des Metalls bewirkten. Von den Salzen wirken am intensivsten die oben genannten Chloride, und von diesen scheinen Chlorbarium und Chlorzink das Chlorkalzium in Wirksamkeit noch zu übertreffen. Ein Tropfen einer $^1/_{10}$-n. Lösung dieser Salze verursacht in 5 ccm obiger Goldlösung bereits deutlichen Farbenumschlag und Absetzen des Goldes. Bei Chlorbarium und Chlorzink geschieht dies rascher als bei Chlorkalzium. Chlornatrium wirkt weit gelinder. Nach Zusatz von 1 ccm $^1/_1$-n. Kochsalzlösung war zwar deutlicher Farbenumschlag, aber nach einem Tage noch keine Klärung der Flüssigkeit eingetreten. Letztere erfolgte erst auf Zusatz weiterer 0,5 ccm. Ebenfalls ziemlich gelinde wirkt Quecksilberchlorid. Von Natriumazetat mußte man viel zusetzen, um Gelbildung hervorzurufen. Verdünnte Lösungen gewisser Basen wirken viel gelinder als die Salze und auch die Säuren. Die Erfahrung von Bredig, daß Wasserstoff-Ionen bei gleicher Konzentration schneller wirken als Hydroxyl-Ionen (Anorg. Ferm., S. 28 und 29), konnte bestätigt werden. Je 1 ccm $^1/_{10}$-n. Soda- und Aetzkalilösung, zu je 5 ccm Goldlösung gegeben, hatten auch nach zwanzig Stunden kein Metall niedergeschlagen. Erst ein großer Ueberschuß bewirkte dies. Noch beständiger ist die Goldlösung gegen Ammoniak und Essigsäure. 1 ccm Eisessig, zu 5 ccm Hydrosol gegeben, brachte nach zwanzig Stunden keine Aenderung hervor. Als diese Lösung zu schwach alkalischem Wasserstoffsuperoxyd gesetzt wurde, begann nach kurzer Zeit eine stets lebhafter werdende Stauerstoffentwickelung.

4. Rote, verdünntere Goldlösung. 100 ccm $^1/_{1000}$-n. Chlorgoldlösung wurden zum Sieden erhitzt, mit zwölf Tropfen Sodalösung (23 Proz. Soda) schwach alkalisch gemacht und heiß unter

Umrühren mit 10 ccm einer $^1/_{100}$-n. Brenzkatechinlösung versetzt. Nach kurzem Stehen wurde die rote Flüssigkeit durch drei Tage bei täglich zweimaligem Wasserwechsel dialysiert und dabei durch Niveaudifferenz konzentriert. Die so entstehende schön rote, nicht metallisch glänzende Lösung ist überaus beständig. Auch sie verträgt eine Viertelstunde lang den gefrorenen Zustand, ohne den kolloiden Charakter einzubüßen.

Vor allem liefert sie aber beim Eindampfen ein beständiges festes Sol. Als kleine Mengen in Glasschälchen auf dem Wasserbade eingedampft wurden, hinterblieb ein goldglänzendes Häutchen, das im durchfallenden Licht blaugrün erschien. Beim Uebergießen mit Wasser geht es wieder vollkommen in Lösung, und diese zeigt den alten kolloiden Charakter. Auch eine Probe, die über zwei Monate aufbewahrt wurde, löste sich vollkommen und klar wieder in Wasser auf. Im übrigen zeigt diese Lösung dasselbe Verhalten wie die Nr. 3. Vom Spektrum absorbierte die Lösung alles bis auf rotes und etwas orangefarbiges Licht.

Daß sich mit diesen Reduktionsmitteln auch Organosole des Goldes herstellen lassen müßten, war vorauszusehen. In der Tat wurden solche in Aether, Azeton und besonders auch in Alkohol erhalten. Letztere sind meist prachtvoll blau.

Die weiteren Kolloide konnten bisher noch nicht sehr eingehend untersucht werden.

II. Kolloides Platin

50 ccm einer $^1/_{10}$-n. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure wurden mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und heiß mit 7,5 ccm $^1/_{10}$-n. Brenzkatechinlösung versetzt. Es trat dunkelbraungelbe Färbung ein. Nach kurzem Stehen wurde dialysiert. Auch diese Lösung zeigte ausgesprochenen kolloiden Charakter. Sie ließ sich unverändert filtrieren und kochen. Beim Gefrieren freilich trat Gelbildung ein. Das Verhalten gegen Säuren, Basen und Salze war ähnlich wie das der Goldlösungen. Auch hier zeigte es sich, daß zur Aufhebung des kolloiden Zustandes mindestens ebensoviele Kubikzentimeter von $^1/_{10}$-n. Mineralsäuren und Basen nötig sind, als Tropfen von $^1/_{10}$-n. Chlorbarium und Chlorzink. Kochsalzlösung wirkt wesentlich gelinder als die genannten Chloride. Wasserstoffsuperoxyd wird schon in saurer Lösung durch dieses Platinsol zerlegt.

Durch Einwirkung von Brenzkatechin auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure wurde ein tiefbraunes Organosol erhalten.

Mit Pyrogallol wurden sodann noch Hydrosole von Silber und Quecksilber hergestellt, die indessen noch nicht sehr eingehend studiert sind.

III. Kolloides Silber

Zu 70 ccm einer 1/200-n. Silbernitratlösung wurden einige Tropfen Natriumazetatlösung und 1—2 ccm 1/10-n. Pyrogallollösung gegeben. Es entstand eine klar durchsichtige, hellbraunrote Lösung, die im auffallenden Licht stark getrübt erschien. Nach kurzem Stehen wurde sie dialysiert. Auch diese Flüssigkeit, obwohl sie nur wenige Wochen haltbar ist, zeigt das beschriebene Verhalten kolloider Lösungen. Im elektrischen Potentialgefälle wandern die Metallteilchen zum positiven Pol, während sich um die Kathode eine farblose Schicht bildet."

IV. Kolloides Quecksilber

„Zu meinen Versuchen verwendete ich eine wässerige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, die nur so viel freie Salpetersäure enthielt, als zur Lösung des Nitrats nötig war. Diese, mit Natriumazetat und Pyrogallol versetzt, lieferte kolloides Quecksilber. Sollen die Hydrosole einigermaßen haltbar sein, so muß man von Lösungen ausgehen, die nicht viel konzentrierter sind als 1/1000-n., und muß bald und ausgiebig dialysieren.

150 ccm einer 1/1000-n. Quecksilberoxydulnitratlösung wurden mit zehn Tropfen konzentrierter Natriumazetatlösung und zehn Kubikzentimetern einer 1/100-n. Lösung von Pyrogallol versetzt. Alsbald entsteht eine Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht dunkelbraungelb durchsichtig ist, im auffallenden Licht aber grauweiß erscheint. Sie wurde dreimal gegen je drei Liter Wasser dialysiert und war dann relativ beständig. Freilich bewahrten diese Lösungen ihren kolloiden Charakter selten länger als einen halben Monat. — Man kann diese Lösungen beliebig oft durch dasselbe Filter gießen, ohne daß ein Rückstand hinterbleibt. Auch beim Kochen unter Rückfluß trat keine Gelbildung ein. Dagegen wurde das Metall beim Gefrieren und durch Salze leicht abgeschieden. Es genügen zwei Tropfen einer 1/10-n. Chlorkalzium-, Chlorbarium- oder Chlorzinklösung, um 5 ccm Quecksilberhydrosol rasch und vollständig zu klären. Zwei Tropfen 1/10-n. Sublimatlösung wirken langsamer, während 5 Tropfen 1/1-n. Kochsalzlösung auch nach zehnstündigem Stehen keine Gelbildung hervorgerufen hatten. Je 1 cmm 1/10-n. Schwefel- und Salzsäure, sowie Kalilauge und Soda, zu 5 ccm Quecksilberlösung gesetzt, hatten diese nach zehn Stunden nicht verändert."

Diese Versuche von Garbowski wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Phenole

„Es sind 1/1000- resp. 1/10000-Normallösungen von Goldchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat dargestellt und zu je 50 ccm davon die betreffenden Reagenzien in 1/100- resp. 1/1000-Normallösung in verschiedenen Mengen zugegeben worden, wobei meist in der Kälte gearbeitet wurde, um die Temperaturverhältnisse möglichst gleich zu halten. Es hat sich nach einigen Vorprüfungen ergeben, daß sich die Unterschiede in der Wirkung bei einer Konzentration von 0,0001-Normalsalzlösung sehr deutlich erkennen lassen, obwohl damit keineswegs die größte Verdünnung erreicht wird, in welcher die Solbildung sich nach der Farbe kennzeichnet, da noch in 0,00001-n. Gold- und Platinlösung bei Pyrogallol und Gallussäure ein sehr deutlicher Farbenumschlag, besonders beim Erwärmen, wahrzunehmen ist.

Gold. Zu je 50 ccm einer 0,0001-n. Goldchloridlösung wurden kalt und ohne vorherige Neutralisation 0,2—0,3, 0,5 usw. bis 10 ccm 0,001-n. Resorzinlösung und parallel damit einer gleichnormalen Brenzkatechin- und Hydrochinonlösung zugegeben und nach Vermischen die eintretenden Farbenunterschiede beobachtet. Nach einiger Zeit, wenn sich keine Zunahme in der Farbentiefe mehr zeigte, war zu sehen, daß sich diese drei Reagenzien in bezug auf ihre Wirksamkeit verhältnismäßig wenig voneinander unterschieden: bei Resorzin trat eine ganz schwache grünliche Färbung bei 1 ccm ein, während Brenzkatechin und Hydrochinon bei 0,75 ccm eine Spur Fluoreszenz zeigten. Eine deutliche Färbung im durchfallenden Licht wiesen 2 ccm Resorzin und 1,5 ccm Brenzkatechin und Hydrochinon auf. Was die Farbe selbst anbetrifft, so ist sie nicht konstant und bei Resorzin und Hydrochinon ins Blaue, bei Brenzkatechin ins Grüne neigend, hier und da stark fluoreszierend. Neutralisiert man die Goldlösung mit ein paar Tropfen verdünnter Kaliumkarbonatlösung und erwärmt sie, dann erhält man violettrosa gefärbte Flüssigkeiten.

Eine Reihe ähnlicher Versuche mit 0,001-n. Pyrogallol- und Phlorogluzinlösung ließ die eintretende ganz schwache Färbung bei 0,2 bis 0,5 ccm des betreffenden Reagens erkennen, wobei Pyrogallol etwas rascher das Zustandekommen der Färbung hervorbringt als Phlorogluzin Gleichzeitig aber scheint Pyrogallol eine größere Neigung zur Fluoreszenz aufzuweisen als Phlorogluzin, mit welchem vortrefflich haltbare und fast gar nicht fluoreszierende hochrote Goldsole zu erhalten sind, wenn man zu der neutralisierten 0,0001- oder 0,001-n. Goldchloridlösung 3—4 ccm 0,01-n. Phlorogluzin unter stetem Umrühren heiß zugibt. Pyrogallol weist ebenso wie Brenzkatechin eine Tendenz zur

Bildung grün gefärbter Goldsole auf, 1—3 ccm 0,01-Normallösung rufen in der 0,0001-n. Goldlösung momentan eine tiefblaue Färbung hervor, welche durch Blaugrün rasch in Grün übergeht. Phlorogluzin, auf dieselbe Weise verwendet, führt von einer ebenfalls blauen Lösung durch Violett zu violettroten Flüssigkeiten, welche erheblich weniger fluoreszieren als die entsprechenden mit Pyrogallol erhaltenen Lösungen. Mit Phlorogluzin lassen sich auch viel konzentriertere, z. B. 0,01-n., Goldlösungen verhältnismäßig leicht in den kolloiden Zustand überführen. Eine solche Probe wurde dialysiert und nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade das entsprechende Sol in fester Form erhalten. Unter Zurücklassen einer Spur ausgeschiedenen Goldpulvers löste es sich mit derselben schönen roten Farbe im Wasser. Beim Versuch eines langsamen Verdunstens über Schwefelsäure im Vakuum schied sich allmählich Gold aus.

Platin. Deutlicher als bei Gold tritt der Unterschied in der Wirkung von Brenzkatechin, Hydrochinon und Resorzin bei Platin auf. Da die nicht neutralisierte Platinchloridlösung sich als sehr widerstandsfähig gegen Solbildung erwiesen hat, so beziehen sich hier sämtliche Angaben auf alkalische, mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung versetzte Lösungen. 2—3 ccm 0,001-n. Brenzkatechinlösung rufen nach einigen Stunden in der 0,0001-n. Platinchloridlösung eine bräunliche Färbung hervor, welche an Intensität allmählich zunimmt; Resorzin wirkte in derselben Zeit bis zu 5 ccm 0,01-Normallösung nicht; Hydrochinon nähert sich seinem Verhalten nach dem Brenzkatechin, nur ist hier die anfängliche Färbung mehr rötlich. Bei geringeren Mengen der Reaktionsmittel wurde auch beim Erwärmen keine Wirkung beobachtet.

Die dreiwertigen Phenole stehen ihrem Verhalten nach einander näher: 0,5—1 ccm 0,001-n. Pyrogallol rufen etwa nach 2 Stunden eine grünliche, 5—7 ccm 0,001-n. Phlorogluzin eine rötlichbraune Färbung hervor.

Silber. Der Unterschied in der Wirksamkeit von Brenzkatechin und Hydrochinon einerseits und Resorzin andererseits ist hier am augenfälligsten. Brenzkatechin erteilt erst in der Menge von 5 ccm 0,01-Normallösung eine weiße, Hydrochinon in derselben Menge eine violettgraue Fluoreszenz der 0,0001-n. Silbernitratlösung. Bei Anwendung von 0,001-n. Silbernitratlösung nimmt die Flüssigkeit eine olivgrüne Farbe sofort an, während bei Resorzin auch in diesem Falle keine Wirkung zu konstatieren war und die Solbildung sich nicht einmal beim Erwärmen zeigte.

Pyrogallol wirkte schon in der Menge von 3—5 ccm 0,001-n. Lösung, indem es die Lösung zuerst rosa, dann bräunlich und nach einiger Zeit dunkelbraun färbte. Aehnlich wirkt Phlorogluzin, nur geht hier bei 0,001-n. Lösung die Solbildung sehr langsam vor sich. Bei 10 ccm wurde auch nach 2 Stunden kein Farbenwechsel bemerkt: durch Erwärmen aber läßt sich schon die Wirkung von 5 ccm Phlorogluzin wahrnehmen.

Phenolsäuren

Es wurden untersucht: Salizylsäure, Protokatechusäure, Gallussäure, Tannin und Chinasäure. Die erste Stelle in bezug auf die Eigenschaft der Solbildung nimmt Gallussäure ein, wobei sie manchmal, z. B. bei Platin, noch aktiver ist als Pyrogallol. Dann folgen Tannin und die anderen Phenolsäuren; bei Chinasäure ist die Aktivität, trotz der vier Hydroxylgruppen, schon sehr abgeschwächt. Zu bemerken ist die Eigenschaft der Gallussäure, grüne Gold- und Platinsole zu geben.

Gold. 0,2—0,5 cm 0,001-n. Gallussäure färben die Goldlösung anfangs violett, später bläulich; bei größeren Mengen findet der Farbenwechsel rascher statt, wobei schließlich eine grünliche Farbe mit starker Fluoreszenz sich einstellt. Tannin (0,001-n.) wirkt allmählich in der Menge von 0,3—0,5, rascher beim Erwärmen; die Goldlösung wird rotviolett. Ganz ähnlich ist die Wirkung von Protokatechusäure, nur daß hier die Goldlösung schön himmelblau mit bräunlicher Fluoreszenz gefärbt wird. Bei Salizylsäure wurde die Wirkung von 10 ccm 0,01-n. Lösung erst nach 24 Stunden konstatiert. Die Goldlösung färbte sich bläulich. Es lassen sich aber auch hier die gewöhnlichen roten Hydrosole herstellen, wenn man zu der neutralisierten 0,0001-n. Goldchloridlösung nach dem Aufkochen 10—20 ccm Salizylsäurelösung unter Umrühren zugibt. Beim Erkalten bläut sich die Flüssigkeit allmählich. 11 ccm 0,001-n. Chinasäure reduzieren ebenfalls eine neutrale 0,0001-n. Goldchloridlösung. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erwärmen schwach rotviolett.

Alle diese verschiedenen, auf die mannigfachste Weise gefärbten Goldsole sind im durchfallenden Lichte vollkommen klar und lassen sich unverändert filtrieren, ohne daß auf diese Weise die feinste Suspension von der Lösung getrennt werden könnte. Nach längerem Stehen setzen sie aber einen ganz feinen dunklen Bodensatz ab, so daß sie eigentlich ein Uebergangsstadium von der wahren kolloiden Lösung

zur koagulierten darstellen. Es ist jedoch immer möglich, die haltbare rotgefärbte Hydrosollösung zu erhalten, indem man erstens die Goldchloridlösung neutralisiert und zweitens die Reduktion heiß vornimmt.

Platin. Bei Platin erwies sich Gallussäure ebenfalls als stärkstes Reduktionsmittel, wobei sie in dieser Beziehung sogar die Wirkung von Pyrogallol übertraf. 0,2—0,5 ccm 0,001-n. Lösung färben verhältnismäßig rasch die 0,0001-n. neutralisierte Platinchloridlösung grün; bei größeren Mengen ist die Färbung intensiver. Mit konzentrierteren Lösungen, etwa 0,001-n. Platinchlorid und 0,01-n. Gallussäure, erhält man anscheinend undurchsichtige, fast schwarze Lösungen, welche in dünner Schicht vollkommen durchsichtig sind, eine hübsche smaragdgrüne Farbe aufweisen und fast gar nicht fluoreszieren. Tannin, dessen Wirksamkeit derjenigen von Pyrogallol gleichkommt, wirkt in der Menge von 0,5—1 ccm und bildet olivgrüne Sollösungen. Mit 0,001-n. Protokatechusäure erhält man braun gefärbte Lösungen, doch beginnt die Wirkung bei 1—2 ccm erst unter Erwärmen. Salizylsäure wirkte sogar in einer Menge von 40 ccm 0,01-n. Lösung nicht, ebensowenig Chinasäure.

Silber. Die Wirkung von Tannin steht hier auf gleicher Stufe mit derjenigen der Gallussäure; 0,2—0,5 ccm 0,001-n. Lösung färben nach einiger Zeit die Silbernitratlösung gelblich; Gallussäure bringt eine stärkere Fluoreszenz hervor. Gibt man mehr vom Reduktionsmittel zu, etwa 1—3 ccm 0,01-n. Lösung, so werden die mit Gallussäure versetzten Portionen mehr grau, fast undurchsichtig, bläulich fluoreszierend, die mit Tannin versetzten dunkel, fast schwarz; an der Oberfläche der letzteren entsteht nach einiger Zeit ein Silberspiegel, von einem Häutchen ausgeschiedenen Metalls gebildet. Orangegelbe, ganz klare Silbersollösungen erhält man durch Zugabe zu der erwärmten 0,0001-n. Salzlösung von 0,5—1 ccm 0,01-n. Gallussäure- und Tanninlösung; auch hier weisen die mit Gallussäure erhaltenen Sole eine stärkere, grünlichblaue Fluoreszenz auf. Tannin, in einer Menge von 5 ccm 0,001-n. Lösung kalt zugesetzt, färbt die Silberlösung rötlichbraun. Wird die Flüssigkeit erwärmt, so hellt sich die Färbung auf, wird mehr gelblich und geht beim Erkalten in eine dunkelbraune Hydrosollösung ohne Metallausscheidung über. 1—2 ccm 0,001-n. Protokatechusäure geben etwas dunkelrot gefärbte, weißgrau fluoreszierende Lösungen. Beim Erwärmen erhält man auch hier rötliche, fluoreszierende Lösungen. Salizylsäure und Chinasäure wirkten nicht.

16. Reduktionsmethoden mit Pilzvegetationen (Vanino und Hartl 130)

Vanino und Hartl fanden, daß der Pilz Aspergillus oryzae Goldchloridlösungen reduziert und sich zur Darstellung kolloider Goldlösungen eignet.

„Zur Darstellung der Goldlösung versetzt man am zweckmäßigsten eine Lösung von 0,01 g Goldchlorid in 100 ccm Wasser mit einigen Reiskörnern, auf welchen der Pilz gezüchtet wurde. Nach einigen Tagen tritt, ohne Anwendung von Wärme, Bläufärbung ein. In einer Lösung von 0,001 Proz. trat keine Farbenveränderung ein, während in Lösungen von etwa 0,1 Proz. sich das Gold als braunrotes Pulver, manchmal auch als glänzender Goldspiegel abschied. In sämtlichen Lösungen zeigt der Pilz ein großes Wachstum, sowohl in den verdünnten wie in den konzentrierten; es ist daher zweckmäßig, nach eingetretener Blaufärbung die Flüssigkeit zu filtrieren, da sonst unter Färbung des Pilzlagers eine vollständige Entfärbung eintritt. Auch der Pilz, welcher sich in den Oxalsäurelösungen bildet, reduziert prompt verdünnte Goldlösungen."

Zweite Klasse

Methoden, die sich auf die Uebertragung der elektrischen Ladungen der zu kondensierenden Ionen auf neutrale Metallmassen gründen, die dabei eine äquivalente Menge Ionen in Lösung senden.

Einige Versuche, die in dieser Richtung gemacht worden sind, habe ich schon in dem allgemeinen Teil kurz besprochen. Sie sind bisher ohne praktische Bedeutung geblieben.

Dritte Klasse

Methoden, die sich auf die Uebertragung der elektrischen Ladungen der zu kondensierenden Ionen auf solche Ionen niederer Ladungsstufe gründen, die eine Tendenz besitzen, von einer niederen zu einer höheren Ladungsstufe zu übergehen.

17. Die Methode von Carey Lea (54, 67)

Diese Methode, die von Prange und von Schneider weiter ausgebildet wurde, besteht in der Reduktion von Silbernitrat mit Ferrozitrat. Die erste Vorschrift Carey Lea's über die Bereitung von "Soluble Allotropic Silver" lautet in Uebersetzung folgendermaßen:

„Eine Lösung von Ferrozitrat zu einer Lösung eines Silbersalzes zugefügt, gibt augenblicklich zu einer tiefroten Flüssigkeit Veranlassung. (Ferrotartrat reagiert in gleicher Weise, ist aber weniger vorteilhaft.) Diese rote Lösung kann recht stabil sein, kann sich aber auch entfärben, indem ein schwarzer Niederschlag zu Boden fällt. Es ist nicht notwendig, das Ferrosalz zu isolieren, eine Mischung von Ferrosulfat und Natriumzitrat entspricht den Anforderungen.

Verwendet man aber konzentrierte Lösungen mit einem großen Ueberschuß von Ferrosulfat und einem noch größeren von Alkalizitrat, so wird die Flüssigkeit fast ganz schwarz. Dieselbe muß für einige Minuten sehr gut durchgerührt werden, damit die ganze Menge des ausgefällten Silberzitrats vom Eisen angegriffen wird. Nachdem die Flüssigkeit zehn oder fünfzehn Minuten gestanden hat, kann sie abdekantiert werden und liefert dabei eine große Menge eines schweren Niederschlages von einer schönen lilablauen Farbe. Es ist am besten, immer mit bestimmten Mengen zu arbeiten. Von einer 10prozentigen Lösung von Silbernitrat nimmt man 200 ccm in ein Gefäß auf. In einem anderen Gefäß mischt man 200 ccm von einer 30prozentigen Lösung von reinem Ferrosulfat mit 280 ccm von einer 40prozentigen Lösung von Natriumzitrat. (Dieselbe Menge von Ferrosulfat oder von Natriumzitrat in einer größeren Quantität von Wasser gibt viel weniger von dem Silberprodukt.) Ich glaube, es ist vorteilhaft, die Ferrolösung, die eine starke saure Reaktion zeigt, mit Natriumhydroxyd zu neutralisieren: soviel darf zugefügt werden, daß ein permanenter Niederschlag eben nicht entsteht; für das oben angegebene Reaktionsgemisch etwa 50 ccm von 10prozentiger Natriumhydroxydlösung. Die Reaktion tritt ebensogut ohne wie mit Natriumhydroxydzusatz ein, aber ich glaube, daß das Produkt im letzteren Falle etwas stabiler ist. — Die gemischte Flüssigkeit muß sogleich zu der Silberlösung gesetzt werden.

Der schöne lilafarbene Ton des Niederschlags ist sehr instabil. Er bleibt für einige Zeit, wenn der Niederschlag unter der Mutterflüssigkeit gelassen wird; auf den Filter genommen, wird er bald tiefblau, ohne seine Löslichkeit zu verlieren. Derselbe kann entweder auf dem Filter oder durch Dekantieren mit einer Salzlösung, in der er unlöslich ist und welche ihn nicht zu stark angreift, ausgewaschen werden. Ammoniumnitrat scheint das beste Resultat zu geben, aber auch Natriumnitrat, -zitrat oder -sulfat oder die entsprechenden Ammoniumsalze können benutzt werden. Des Umstandes ungeachtet, daß der Niederschlag in reinem Wasser augenblicklich mit einer intensiven roten Farbe sich auflöst, reicht die Gegenwart von 5 bis 10 Prozent

von einem dieser Salze zu, um ihn völlig unlöslich zu machen. Ich habe im allgemeinen günstige Resultate erhalten durch Zusatz zum Niederschlag von einer mäßigen Menge Wasser (nach Dekantieren der Mutterflüssigkeit so vollständig als möglich und Entfernen einer weiteren Quantität mit einer Pipette); für das obige Rezept etwa 150 ccm. Viel weniger würde imstande sein, den Niederschlag aufzulösen, wenn nicht die Salze anwesend wären. Eine kleine Menge einer gesättigten Ammoniumnitratlösung muß zugefügt werden, eben hinreichend für vollständige Ausfällung.

Weil das Material sich kontinuierlich verändert, muß die Auswaschung sich nach der in Frage kommenden Verwendung desselben richten. Für eine Analyse sollte die Auswaschung vielmals repetiert werden, bis Ferrisalz nicht mehr im Waschwasser erscheint, eine vollständige Entfernung desselben ist aber nicht möglich. Nach sieben- oder achtmaliger Auflösung in reinem Wasser und gleichvielen Ausfällungen (mit $AmNO_3$) wird das Material auf ein Filter genommen. Die Flüssigkeit wird mit Hilfe einer Pumpe abgesaugt und das Ammoniumnitrat durch Waschen mit 95 prozentigem Alkohol entfernt, bis das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläßt. Die Substanz ist jetzt noch löslich in Wasser, aber viel weniger als zuerst. Während des Auswaschens vermindert sich die Löslichkeit mehr und mehr, was daraus besonders deutlich zu ersehen ist, daß immer kleinere Mengen von Ammoniumnitrat nötig werden, um vollständige Fällung zu bewirken."

Die von Carey Lea beschriebenen gold- und kupferfarbigen Silbermodifikationen sind als feste Hydrosole zu betrachten und zeigen nur im festen Zustande ihre speziellen Eigentümlichkeiten. Die Stabilität der Farbe ist von kleinen Verschiedenheiten bei der Herstellung in hohem Grade abhängig. Carey Lea gibt folgende Vorschrift für die Herstellung der goldähnlichen Modifikation.

„Man bereitet zwei Mischungen

Nr. 1, enthaltend 200 ccm einer 10 prozentigen Lösung von Silbernitrat, 200 ccm einer 20 prozentigen Lösung von Rochellesalz und 800 ccm destillierten Wassers.

Nr. 2, enthaltend 107 ccm einer 30 prozentigen Ferrosulfatlösung, 200 ccm einer 20 prozentigen Rochellesalzlösung und 800 ccm destillierten Wassers. Die zweite Flüssigkeit (die direkt vor dem Versuch gemischt werden muß) wird unter gutem Rühren in die erstere gegossen. Ein zuerst glänzend roter Niederschlag, der dann schwarz

wird, fällt heraus. Auf dem Filter nimmt er eine schöne Bronzefarbe an. Nach dem Waschen wird der Niederschlag sogleich vom Filter weggenommen und auf Uhrgläser zum freiwilligen Trocknen ausgebreitet."

„Obgleich das goldfarbige Silber (in welches das verwendete Nitrat quantitativ übergeführt ist) in trockenem Zustande sehr stabil ist, so wird es feucht leicht verändert. Während des Waschens muß das Filter immer mit Wasser vollständig gefüllt sein. Das Silber trocknet zu Stücken, die poliertem Gold ganz ähneln, besonders auf solchen Flächen, welche in Berührung mit Glas oder Porzellan getrocknet haben."

Die kupferfarbige Modifikation wird durch längeres Waschen mit destilliertem Wasser aus der goldenen erhalten.

Die von Carey Lea hergestellten kolloiden Silberpräparate enthielten noch etwa 2 Proz. Verunreinigungen. Eine mehr ausgiebige Reinigung wurde von Schneider (67) durchgeführt. Seine Methode gründet sich auf die Anwendung des Pasteur'schen Filters aus unglasiertem Porzellan und auf das Verhalten des Silberhydrols gegenüber Alkohol.

„Das Ausgangsmaterial wird nach der trefflichen Vorschrift von Carey Lea folgendermaßen dargestellt: Man bereitet sich 1. 500 ccm einer 10prozentigen Silbernitratlösung, 2. 500 ccm einer 30prozentigen Eisenvitriollösung (150 g kristallisiertes Eisenvitriol in 500 ccm Flüssigkeit), 3. 700 ccm einer Natriumzitratlösung, die durch Auflösen von 280 g kristallisierten Natriumzitrats [58]) in der nötigen Menge Wassers erhalten werden. Weicht man irgendwie erheblich von dieser Vorschrift ab, so erhält man sehr ungenügende Resultate.

Die Eisenvitriollösung wird mit der Zitratlösung vermischt und die resultierende Flüssigkeit sodann in die Silbernitratlösung gegossen, wobei gut gerührt werden muß. Abschluß des Tageslichtes, wie es Prange empfiehlt, ist gar nicht nötig. Ratsam ist es, die Lösungen, welche das Ausgangsmaterial bilden, in je fünf gleiche Portionen zu verteilen, weil sich mit kleineren Mengen rascher und leichter arbeiten läßt.

Nach halbstündigem Stehen hat sich gewöhnlich das kolloide Silber gut abgesetzt. Man dekantiert von der überstehenden Flüssigkeit soweit es nur angeht, am besten vermittels einer Pipette, und wirft das Kolloid aufs Filter. Durch geschickte Anwendung der Bunsen'schen Saugpumpe und mit Benutzung der richtigen Filtersorte (Schleicher & Schüll

---

[58]) Ich benutzte das oberhalb 60 mit 2 Mol. Wasser kristallisierende Salz.

590), gelingt es, den größten Teil der Mutterlauge, ohne irgendwie nennenswerte Verluste an Kolloid zu erleiden (ein kleiner Anteil des Silbers geht unvermeidlich durchs Filter) zu entfernen. Das prächtig blauviolett schillernde Kolloid wird vermittels eines Wasserstrahles vom Filter abgespült, wobei es sofort in Lösung geht. Bei sparsamer Anwendung von Wasser gelingt es leicht, Lösungen darzustellen, die im Liter 20 g Silber halten. Die Farbe derselben ist dunkelbraunrot. Im auffallenden Lichte erscheinen sie getrübt, im durchfallenden in dünnen Schichten oder bei großer Verdünnung vollkommen klar. Man bringt nun das auf diese Weise erhaltene unreine Hydrosol in einen Kolben und fügt langsam unter fortwährendem Umschwenken absoluten Alkohol hinzu, bis eine Koagulation der Silberteilchen deutlich wahrnehmbar wird. Man wartet nicht das Absitzen des Niederschlages ab (was mitunter mehrere Tage in Anspruch nimmt), sondern filtriert sofort mit Hilfe einer Pasteur-Filterröhre aus unglasiertem Porzellan. Die Filterröhre wird mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe, die ein Vakuum von 10 bis 20 mm zu liefern imstande ist, verbunden und sodann in einen Glaszylinder getaucht, der von Zeit zu Zeit mit der zu filtrierenden Lösung angefüllt wird. Das reine Kolloid setzt sich nun in prächtig schillernder Kruste an der Außenwand des Filters ab. Nach einiger Zeit wird die Wirksamkeit des Filters beeinträchtigt wegen eintretender Verstopfung der Poren desselben, und es wird nötig, die Kruste mittels eines Wasserstrahles abzuspülen. Dieses geschieht, nachdem man die Filterröhre aus dem Zylinder genommen hat und die Saugpumpe noch einige Minuten hat arbeiten lassen, bis die Kruste ganz trocken erscheint. Das Auswaschen des Kolloids mit verdünntem Alkohol ist leider nicht tunlich. Ebenso wie andere Kolloide beim Auswaschen mit Wasser nach Entfernung des größten Teiles der Kristalloide in Lösung übergehen (vor allem die Metallsulfide), ebenso geht das kolloide Silber, wenn nahezu frei von anderen Verunreinigungen, in alkoholische Lösung über.

„Ein Hydrosol, welches im Liter 17,034 g Silber nebst 0,362 g Eisen enthielt, welch letzteres an Schwefelsäure und Zitronensäure gebunden war, wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt.

Es resultierte ein Hydrosol, welches im Liter 12,248 g Silber und 0,038 g Eisen enthielt. Mithin ist der Eisengehalt von 2,12 Proz. auf 0,31 Proz. auf die Gesamtmenge des Silbers bezogen, herabgemindert worden.

Nach demselben Verfahren, jedoch mit Anwendung gewöhnlicher Papierfilter, wurde in einem Hydrosol einer anderen Darstellung das

ursprüngliche Verhältnis von 100 Ag : 2,7 Fe zu 100 Ag : 0,33 Fe verändert.

Bei einer Anzahl weiterer Darstellungen konnten stets Lösungen erhalten werden, deren Eisengehalt zwischen 0,2 und 0,5 Proz. (auf das vorhandene Silber bezogen) schwankte und selten die letztere Zahl um ein Geringes überschritt."

18. Die Reduktionsmethoden mit Stannosalzen (Treubert und Vanino, Lottermoser, 76, 93)

a) Herstellung von kolloidem Quecksilber

„Die stark verdünnte Lösung des Merkuronitrats wird in die ebenfalls verdünnte Lösung des salpetersauren Zinnoxyduls (wobei beide Lösungen nur so viel freie Säuren enthalten dürfen, daß die Ausscheidung basischer Salze vermieden wird) unter Umrühren eingegossen. Es bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit. Das Verhältnis der Reagenzien berechnet sich nach $2\,(HgNO_3 + 2\,H_2O) + Sn\,(NO_3)_2$, doch muß ein ziemlich bedeutender Ueberschuß an Zinnoxydulnitrat angewendet werden, da sich sonst das kolloide Quecksilber leicht verändert.

Die Flüssigkeit wird dann mit einer konzentrierten Lösung von Ammonzitrat versetzt, wodurch das kolloide Quecksilber ausgesalzen wird. Die braune Farbe der Flüssigkeit geht in Schwarz über und man erkennt einen ganz feinen schwarzen Niederschlag. Dann wird mit Ammoniak unter Umrühren und Vermeidung starker Erwärmung neutralisiert. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abgehebert, noch etwas Flüssigkeit durch Absaugen mit einem porösen Tonfilter entfernt und die noch ziemlich dünnflüssige Paste im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält so silberglänzende Stücke, welche sich im Wasser mit tiefbrauner Farbe lösen. Betreffs der technischen Ausarbeitung dieses Verfahrens bin ich zu großem Danke der chemischen Fabrik „von Heyden" in Radebeul-Dresden verpflichtet, welche es auch unternommen hat, wegen der etwaigen medizinischen Anwendung des Präparates die Darstellung desselben zum Patente anzumelden. Dem so dargestellten kolloiden Quecksilber haftet, wie schon aus der Beschreibung der Darstellung zu ersehen ist, noch etwas Zinn an, welches wegzubringen bis jetzt nicht möglich war, ohne die Haltbarkeit des Präparates zu gefährden, doch hoffe ich durch weitere Versuche diese Beimengungen auf ein Minimum zu verringern.

Wendet man an Stelle des $HgNO_3$ das $Hg(NO_3)_2$ an, so ist der Endeffekt der Reaktion derselbe, nur daß natürlich mehr Zinnoxydulsalz zur Reduktion nötig ist. Auch Merkuriazetat kann angewendet werden, während Merkuroazetat zu verwenden nicht denkbar ist, da 1 Teil erst in 133 Teilen Wasser von 12° löslich ist."

b) Herstellung von kolloidem Wismut

„Zu dem Zwecke wird eine schwach salpetersaure Lösung von Wismutnitrat im Ueberschusse mit Ammoniumzitrat versetzt, wodurch nach vorübergehender Bildung eines weißen Niederschlages eine klare Lösung entsteht. Diese durch Ammoniak ziemlich stark alkalisch gemachte Lösung wird in eine mit Ammoniak neutralisierte Lösung von Zinnchlorür in zitronensaurem Ammonium eingegossen, und zwar in dem Verhältnis, daß letztere der Berechnung $2\,Bi(NO_3)_3 . 5\,aq + 3\,SnCl_2 . 2\,aq$ nach in ziemlich bedeutendem Ueberschusse bleibt Die Lösungen müssen sehr stark verdünnt angewendet werden, da sonst bei der Reduktion unlösliches Metall gebildet wird. Diese geht in der Kälte sehr langsam vor sich, sie wird deshalb durch Erwärmen der Flüssigkeit, am vorteilhaftesten durch Einleiten von Dampf beschleunigt; beim Erhitzen mit einer Flamme setzt sich leicht an den von ihr getroffenen Stellen des Gefäßes wegen der dort stattfindenden Ueberhitzung graues Metall an. Bei vorsichtiger Leitung der Reduktion bildet sich, nachdem die Flüssigkeit erst tiefbraun und undurchsichtig geworden ist, ein ebenso gefärbter sehr feiner Niederschlag, welcher sich sehr langsam zu Boden setzt. Die Reagenzien habe ich in folgenden Verhältnissen angewendet: 10 g Wismutnitrat werden mit wenig Salpetersäure zu 50 ccm gelöst, mit 40 ccm einer 50prozentigen Ammonzitratlösung versetzt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Sodann werden 10 g Zinnchlorür in wenig Wasser gelöst, mit 40 ccm derselben Ammonzitratlösung versetzt und mit Ammoniak neutralisiert. Nach Eingießen der Zinnsalz- in die Wismutlösung wird auf 1½ Liter verdünnt und die Lösung auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Ich machte nun die Beobachtung, daß bei Anwendung dieses Ueberschusses des Reduktionsmittels sich leicht die ursprünglich als festes Hydrosol ausgeschiedenen Teilchen zu Klumpen zusammenballen, welche nicht mehr von Wasser aufgenommen werden, daß aber unter Verwendung eines minimalen Ueberschusses der Wismutlösung (z. B. 10 g $Bi(NO_3)_3 + 6\,H_2O$ auf 7 g käufliches Zinnchlorür, welches ja nie 100prozentig ist) auch bei längerem Erhitzen diese Klumpenbildung nicht eintritt. Ja es ist unter diesen Verhältnissen

nicht einmal notwendig, eine so starke Verdünnung anzuwenden. Löst man 10 g Wismutnitrat auf 50 ccm und macht die Lösung, nachdem man 40 ccm einer 50prozentigen Ammoniumzitratlösung zugefügt hat, mit Ammoniak stark alkalisch und fügt zu dieser Lösung 7 g Zinnchlorür in wenig Wasser, nach Zufügen von 50 ccm derselben Ammoniumzitratlösung, mit Ammoniak neutralisiert, so gewinnt man auch ohne stärkere Verdünnung beim Erhitzen leicht das Hydrosol, ohne teilweise Koagulierung befürchten zu müssen."

c) Herstellung von kolloidem Kupfer

„Man wendet hier am besten folgende Verhältnisse an: 8,5 g Kupferchlorid werden in wenig Wasser gelöst, mit 16 g Weinsäure und dann nach und nach mit 30 ccm Natronlauge (spezifisches Gewicht 1,365, d. i. 32,7 prozentig) versetzt. Diese tiefblaue schwach alkalische Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. Sodann bereitet man eine Lösung von 15 g (also einem Ueberschusse, berechnet 11,5) Zinnchlorür mit 50 g Weinsäure, welche man nach und nach durch 85 ccm derselben Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat, verdünnt zu 300 ccm und erwärmt das Gemisch beider Lösungen so lange auf dem Wasserbade, bis der zuerst gebildete feine gelbe Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Das feste Hydrosol in trockenem Zustande zu gewinnen ist mir nicht gelungen, bei mehreren diesbezüglichen Versuchen ist es stets in das Gelb übergegangen. Auch dieses Präparat enthält, wie es seiner Gewinnung nach nicht verwunderlich ist, Zinn, und zwar aller Analogie nach als Zinnsäure beigemengt."

Vierte Klasse

Methoden, bei denen die elektrischen Ladungen der zu kondensierenden Ionen auf elektrolytischem Wege, also durch direkte Einführung negativer Elektronen, neutralisiert werden.

19. Die Methode von Billitzer (97)

Kolloides Quecksilber

Er benutzte für die Herstellung ein mit Platinelektroden versehenes weites U-Rohr, dessen unterster Teil mit Glaswolle verschlossen war und zwei eingeschmolzene Hahnröhren trug, die es ermöglichten, nach beendetem Versuche die Kathodenflüssigkeit getrennt von der Anodenflüssigkeit (durch gleichzeitiges Oeffnen der beiden Hähne) aufzufangen.

„Als gute Versuchsbedingungen erwies sich (220 Volt) ca. 0,004 fach normale Merkuronitratlösung bei 0,2—0,3 Ampère. Setzt man die Elektrolyse zu lange fort, so erhält man trübe, endlich graue Flüssigkeiten, die kein Kolloid mehr enthalten.

Beim richtigen Arbeiten trat an der Kathode neben der Abscheidung metallischen Quecksilbers eine gelbe bis dunkelbraune Lösung auf, die sich wie ein echtes Kolloid verhielt."

Kolloides Silber, Gold und Blei

Die Erscheinung ist nicht auf Quecksilber beschränkt; auch in Silbersalzlösungen erhielt Billitzer an Platinkathoden kolloides Silber (neben Silberkristallen), obzwar in minder schöner Form: dunkelgelb bis braun und selten vollkommen klar. Die besten Bedingungen waren (220 Volt) ca. 0,003 fach normales Silbernitrat 0,3 bis 0,5 Ampère. Noch schwerer erhält man auf diese Weise kolloides Gold; bei einem einzigen Versuch erhielt Billitzer ein verdünntes Sol, eine große Anzahl blieb ohne jeden Erfolg; Blei erhielt er nur einmal vorübergehend kolloid, Kupfer gar nicht.

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Gold	Methylalkohol	Vanino 1905	136		Stabile Lösungen von verschiedenen Farben
"	Aethylalkohol	" 1905	136		do.
"	Aethylalkohol mit Kaliumkarbonat	Zsigmondy 1898	78		
"	Aethylalkohol mit Natriumhydroxyd	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
"	Allylalkohol	Castoro 1904	127		Farbe: rubinrot; stabil.
"	Glyzerin mit Kaliumhydroxyd	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
"	Aethyläther	Faraday 1857	36		Farbe: rubinrot.
"	Formaldehyd	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
"	Formaldehyd mit Kaliumkarbonat	Zsigmondy 1898	78	73	Farbe: rubinrot; sehr stabile Lösungen
"	do.	" 1902	96		do.
"	Formaldehyd mit Natriumhydroxyd	Vanino u. Hartl 1906	154	76	
"	Formaldehyd mit Natriumsilikat	Küspert 1902	102	79	
"	do.	" 1902	103	79	
"	do.	" 1902	104	79	
"	Azetaldehyd	Zsigmondy 1898	78		
"	do.	Garbowski 1903	114		

Gold	Propylaldehyd	Garbowski 1903	114		
„	Valeraldehyd	„ 1903	114		
„	Akrolein	Castoro 1904	127	83	Farbe: purpurrot.
„	Oxalsäure	Pfaff 1822	siehe S. 16		
„	„	Wackenroder 1839	26		
„	Saures Kaliumoxalat	Pelletier 1820	12		
„	Weinsäure	Faraday 1857	36		
„	Traubenzucker	Vanino u. Leidler 1907	159 160	86	
„	Lävulose	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Mannit	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Dulcit	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Maltose	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Milchzucker	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Rohrzucker	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Inulin	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Stärke (lösliche u. suspendierte)	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Dextrin	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Zellulose	„ „ „ 1907	159 160	86	
„	Phenol	Garbowski 1903	114	195	
„	Brenzkatechin	Henrich 1903	113	191	
„	„	Garbowski 1903	114	195	
„	Resorzin	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
„	„	Garbowski 1903	114	195	

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Gold	Hydrochinon	Henrich 1903	113	190	
„	„	Garbowski 1903	114	195	
„	Pyrogallol	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
„	„	Garbowski 1903	114	195	
„	Florogluzin	„ 1903	114	195	
„	Salizylaldehyd	„ 1903	114		
„	Salizylsäure	„ 1903	114	197	
„	Vanillin	„ 1903	114		
„	Protokatechusäure	„ 1903	114	197	
„	Gallussäure	„ 1903	114	197	
„	Tannin	„ 1903	114	197	
„	Galläpfeltinktur	Pfaff 1822	siehe S. 16		
„	Chinasäure	Garbowski 1903	114	197	
„	Benzoylsuperoxyd	Stoeckel u. Vanino 1899	84		
„	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	105	101	Farbe: blau (und rot); stabil.
„	Hydroxylamin	Zsigmondy 1898	78		
„	Hydroxylaminchlorhydrat	Gutbier 1902	108	111	Farbe: blau od. rot; stabile Lösungen.
„	Phenylhydrazinchlorhydrat	Gutbier u. Resenscheck 1904	123	112	
„	Protalbinsäure	Paal 1902	101	134	
„	Lysalbinsäure	„ 1902	101	135	
„	Kleber aus Weizen	Krüger 1821	13		

Gold	Eiweiß, Hausenblase u. a.	Krüger 1821	13		
„	Seide im Sonnenlicht	Fulhame 1794	2		
„	Aspergillus oryzae	Vanino u. Hartl 1904	130		
„	Zinn	Fischer 1827	19		
„	Ferrosulfat	Wackenroder 1839	26, 26a		
„	„	Berzelius 1844	30		
„	„	H. Rose 1851	33a		
„	„	Faraday 1857	36		
„	Zinnchlorür	Theophrastus Bombastus Paracelsus	siehe S. 14		
„	„	Basilius Valentinus	siehe S. 14		
„	„	Juncker 1749	1		
„	„	Wackenroder 1839	26, 26a		
„	„	H. Rose 1857	35		
„	„	Faraday 1857	36		
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97	207	Unbeständige Lösungen.
Platin	Wasserstoff	Fulhame 1794	2		
„	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		
„	Formaldehyd mit Kaliumkarbonat	Lottermoser 1901	93		Farbe: braun; stabil.
„	Azetaldehyd	Garbowski 1903	114		
„	Propylaldehyd	„ 1903	114		
„	Akrolein	Castoro 1904	127	85	Farbe: braun; stabil.

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Platin	Phenol	Garbowski 1903 114		
„	Brenzkatechin	Henrich 1903 113	193	
„	„	Garbowski 1903 114	196	
„	Resorzin	„ 1903 114	196	
„	Hydrochinon	„ 1903 114	196	
„	Pyrogallol	Henrich 1903 113		
„	„	Garbowski 1903 114	197	
„	Florogluzin	„ 1903 114	197	
„	Salizylaldehyd	„ 1903 114		
„	Protokatechusäure	„ 1903 114	198	
„	Gallussäure	„ 1903 114	198	
„	Tannin	„ 1903 114	198	
„	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902 108		Farbe: braun bis schwarz.
„	„	Gutbier u. Hofmeyer 1905 133	104	Farbe: dunkelbraun.
„	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	Paal u. Amberger 1904 126	145	
„	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	„ „ „ 1904 126	140	
Palladium	Kohlenoxyd	Donau 1906 145	62	Farbe: braun.
„	Formaldehyd mit Kaliumkarbonat	Lottermoser 1901 93		Farbe: braun; stabil.

Palladium	Akrolein	Castoro 1904	127	83	
„	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	105		
„	„	Gutbier u. Hofmeyer 1905	133	105	Farbe: tiefbraun; nur mit Schutzkolloid beständig.
„	Protalbinsäure mit Wasserstoff	Paal u. Amberger 1905	139	147	
„	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	„ „ „ 1904	126	147	
„	Lysalbinsäure mit Wasserstoff	„ „ „ 1905	139	147	
„	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	„ „ „ 1904	126	147	
Iridium	Formaldehyd mit Kaliumkarbonat	Lottermoser 1901	93		Farbe: braun; unbeständig.
„	Hydrazinhydrat	Gutbier u. Hofmeyer 1905	133	106	Farbe: tiefbraun; nur mit Schutzkolloid beständig.
„	Protalbinsäure mit Wasserstoff	Paal u. Amberger 1904	126	153	
„	Protalbinsäure mit Natriumamalgam	„ „ „ 1904	126	153	
„	Lysalbinsäure mit Wasserstoff	„ „ „ 1904	126	153	
„	Lysalbinsäure mit Natriumamalgam	„ „ „ 1904	126	153	
Rhodium	Formaldehyd mit Kaliumkarbonat	Lottermoser 1901	93		Farbe: braun; unbeständig.
„	Hydrazinhydrat	Gutbier u. Hofmeyer 1905	133		Farbe: tiefbraun; nur mit Schutzkolloid beständig.
Ruthenium	Hydrazinhydrat	„ „ „ 1905	133		Farbe: braun; nur mit Schutzkolloid beständig.

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Osmium	Akrolein	Castoro 1904	127	83	
"	Hydrazinhydrat	Gutbier u. Hofmeyer 1905	133		Farbe: tiefbraun; nur mit Schutzkolloid beständig.
"	Protalbinsäure mit Wasserstoff und nachträgliche Erhitzung in Wasserstoff	Paal u. Amberger 1907	155	155	
"	Protalbinsäure mit Aluminium	" " " 1907	155	155	
"	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	" " " 1907	155	155	
"	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat u. nachträgl. Erhitzung in Wasserstoff	" " " 1907	155	155	
"	Lysalbinsäure mit Wasserstoff und nachträgliche Erhitzung in Wasserstoff	" " " 1907	155	155	
"	Lysalbinsäure mit Aluminium	" " " 1907	155	155	
"	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	" " " 1907	155	155	
"	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat u. nachträgl. Erhitzung in Wasserstoff	" " " 1907	155	155	
Silber	Wasserstoff	Fulhame 1794	2		
"	"	Wöhler 1839	27	60	Farbe: rotbraun.

Silber	Wasserstoff	Wöhler u. Rautenberg 1860	38		
„	„	von Bibra 1875	40	60	Farbe: rotbraün.
„	„	Newbury 1886	47	60	„ „
„	„	Bailey u. Fowler 1887	50	60	„ „
„	„	Muthmann 1887	48	61	„ „
„	„	Kohlschütter 1908	161	38	Lösungen in verschiedenen Farben je nach der Beschaffenheit der Gefäßwand.
„	Kohlenoxyd	„ 1908	161	63	
„	Phosphorwasserstoff	H. Rose 1828	15		
„	Phosphorige Säure	von der Pfordten 1885	45		
„	„	„ „ „ 1887	51	64	
„	Schwefeldioxyd	„ „ „ 1885	45		
„	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		Farbe: dunkelbraun; unbeständig.
„	Formaldehyd m. Natriumsilikat	Küspert 1901	102		Farbe: braun, rotbraun od. grünlich; Natriumsilikat als Schutzkolloid.
„	„	„ 1901	103		
„	„	„ 1901	104		
„	Azetaldehyd	Garbowski 1903	114		
„	Propylaldehyd	„ 1903	114		
„	Zitronensäure	von der Pfordten 1887	51		
„	Rohrzucker	Vogel 1815	10		
„	Dextrin	Carey Lea 1891	61		
„	Phenol	Garbowski 1903	114		

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Silber	Brenzkatechin	Garbowski 1903	114	196	
„	Resorzin	„ 1903	114	196	
„	Hydrochinon	„ 1903	114	196	
„	Pyrogallol	Henrich 1903	113	194	
„	„	Garbowski 1903	114		
„	Florogluzin	„ 1903	114		
„	Salizylaldehyd	„ 1903	114		
„	Protokatechusäure	„ 1903	114	198	
„	Gallussäure	„ 1903	114	198	
„	Tannin	Carey Lea 1891	61		
„	„	Garbowski 1903	114	198	
„	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	108	102	Farbe: dunkelolivgrün; stabile Lösungen.
„	Protalbinsäure	Paal 1902	100	115	
„	Lysalbinsäure	„ 1902	100	115	
„	Pepton	Drechsel 1887	49		
„	Zinn	Fischer 1826	17		
„	Ferrozitrat	Carey Lea 1889	54	199	Rote Lösungen und feste Hydrosole von verschiedenen Farben.
„	„	Prange 1890	57		
„	„	Carey Lea 1891	59, 61		
„	„	Schneider 1891	67	202	

Silber	Ferrozitrat	Schneider 1894	71		
„	„	Lottermoser u. Meyer 1897	73		
„	„	„ „ „ 1898	75		
„	„	Chassevant 1904	121		
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97	207	Unbeständige Lösungen.
Quecksilber	Wasserstoff	Fulhame 1794	2		
„	Unterphosphorige Säure	Gutbier 1902	108		Lösung unbeständig.
„	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		Farbe: dunkelbraun; unbeständig.
„	Formaldehyd m. Natriumsilikat	Küspert 1902	102		
„	Rohrzucker	Vogel 1815	10		
„	Pyrogallol	Henrich 1903	113	194	
„	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	108		
„	Zinnchlorür	Lottermoser 1898	76	204	
„	Stannonitrat	„ 1898	76	204	
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97	206	Farbe: dunkelbraun.
Wismut	Wasserstoff	Schneider 1853	34		
„	Unterphosphorige Säure	Gutbier u. Hofmeyer 1905	134		
„	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		
„	Zinnchlorür	Vanino u. Treubert 1898	82		
„	„	Lottermoser 1899	87	205	
„	Stannosulfat	„ 1899	87	205	
„	Kaliumbismuthyltartrat	Schneider 1853	34		
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97		Lösung unbeständig.
Kupfer	Unterphosphorige Säure	Gutbier 1902	108		Farbe: im durchfallenden Lichte blau, im reflektierten kupferrotbraun; unbeständig.

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Silber	Brenzkatechin	Garbowski 1903	114	196	
"	Resorzin	" 1903	114	196	
"	Hydrochinon	" 1903	114	196	
"	Pyrogallol	Henrich 1903	113	194	
"	"	Garbowski 1903	114		
"	Florogluzin	" 1903	114		
"	Salizylaldehyd	" 1903	114		
"	Protokatechusäure	" 1903	114	198	
"	Gallussäure	" 1903	114	198	
"	Tannin	Carey Lea 1891	61		
"	"	Garbowski 1903	114	198	
"	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	108	102	Farbe: dunkelolivgrün; stabile Lösungen.
"	Protalbinsäure	Paal 1902	100	115	
"	Lysalbinsäure	" 1902	100	115	
"	Pepton	Drechsel 1887	49		
"	Zinn	Fischer 1826	17		
"	Ferrozitrat	Carey Lea 1889	54	199	Rote Lösungen und feste Hydrosole von verschiedenen Farben.
"	"	Prange 1890	57		
"	"	Carey Lea 1891	59, 61		
"	"	Schneider 1891	67	202	

Silber	Ferrozitrat	Schneider 1894	71		
„	„	Lottermoser u. Meyer 1897	73		
„	„	„ „ „ 1898	75		
„	„	Chassevant 1904	121		
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97	207	Unbeständige Lösungen.
Quecksilber	Wasserstoff	Fulhame 1794	2		
„	Unterphosphorige Säure	Gutbier 1902	108		Lösung unbeständig.
„	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		Farbe: dunkelbraun; unbeständig.
„	Formaldehyd m. Natriumsilikat	Küspert 1902	102		
„	Rohrzucker	Vogel 1815	10		
„	Pyrogallol	Henrich 1903	113	194	
„	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	108		
„	Zinnchlorür	Lottermoser 1898	76	204	
„	Stannonitrat	„ 1898	76	204	
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97	206	Farbe: dunkelbraun.
Wismut	Wasserstoff	Schneider 1853	34		
„	Unterphosphorige Säure	Gutbier u. Hofmeyer 1905	134		
„	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		
„	Zinnchlorür	Vanino u. Treubert 1898	82		
„	„	Lottermoser 1899	87	205	
„	Stannosulfat	„ 1899	87	205	
„	Kaliumbismuthyltartrat	Schneider 1853	34		
„	Negative Elektronen	Billitzer 1902	97		Lösung unbeständig.
Kupfer	Unterphosphorige Säure	Gutbier 1902	108		Farbe: im durchfallenden Lichte blau, im reflektierten kupferrotbraun; unbeständig.

Natur der dispersen Phase	Reduktionsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Kupfer	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		
"	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	108		Farbe gelbbraun; unbeständig.
"	"	Gutbier u. Hofmeyer 1905	133		
"	Protalbinsäure u. nachträgl. Erhitzung in Wasserstoff	Paal u. Leuze 1906	149	163	Rote Modifikation.
"	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	" " " 1906	149	163	Blaue "
"	Lysalbinsäure u. nachträgl. Erhitzung in Wasserstoff	" " " 1906	149	163	Rote "
"	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	" " " 1906	149	163	Blaue "
"	Zinnchlorür	Lottermoser 1899	87	206	
Selen	Unterphosphorige Säure	Gutbier 1902	107 a		
"	Schwefeldioxyd	Schulze 1885	46	64	Farbe: rot.
"	Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	Meyer 1903	111		Farbe: rot; Lösung sehr beständig.
"	Hydrazinhydrat	Gutbier 1902	107 a	110	Farbe: dunkelrot; sehr stabile Lösungen.
"	Hydroxylaminchlorhydrat	" 1902	107 a		Farbe: rot; instabil.
"	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	Paal u. Koch 1905	137	181	
"	Protalbinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat	" " " 1905	137	181	Von der Farbe des arteriellen Bluts.

Selen	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	Paal u. Koch 1905	137	181	
„	Lysalbinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat	„ „ „ 1905	137	181	
Tellur	Unterphosphorige Säure	Gutbier 1902	106, 107		Farbe: braun; unbeständig.
„	„	„ 1904	128		
„	Schwefeldioxyd	„ 1904	128	64	
„	Natriumbisulfit	„ 1902	107		„ „ „
„	„	„ 1904	128		
„	Hydrazinhydrat	„ 1902	106	107	Mit Tellurdioxyd braune, mit Tellursäure blaugraue oder stahlblaue Lösungen.
„	Hydroxylaminchlorhydrat	„ 1902	107	111	Farbe: braun; unbeständig.
„	„	„ 1904	128	111	Farbe: braun; sehr beständige Lösungen.
„	Phenylhydrazinchlorhydrat	„ 1904	128	114	Farbe: grau.
„	Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	Paal u. Koch 1905	138	171	Braune Modifikation.
„	Protalbinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat	„ „ „ 1905	138	171	Blaue „
„	Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	„ „ „ 1905	138	171	Braune „
„	Lysalbinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat	„ „ „ 1905	138	171	Blaue „
„	Negative Elektronen	Gutbier u. Resenscheck 1904	125		

II. Die Reduktionsmethoden, nach der Natur des Reduktionsmittels geordnet.

Erste Klasse

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Wasserstoff	Gold	Fulhame 1794	2		Reduktion bei Zimmertemperatur.
„	„	Oberkampf 1811	8		
„	„	Vanino 1905	136		Kühlung während der Reduktion.
„	Platin	Fulhame 1794	2		
„	Silber	„ 1794	2		
„	„	Wöhler 1839	27	60	Reduktion von festem Silberzitrat bei 100°
„	„	Wöhler u. Rautenberg 1860	38		
„	„	von Bibra 1875	40	60	do.
„	„	Newbury 1886	47	60	do.
„	„	Bailey u. Fowler 1887	50	60	do.
„	„	Muthmann 1887	48	61	do.
„	„	Kohlschütter 1908	161	38	Reduktion von $Ag_2O + H_2O$ bei 50—60°
„	Quecksilber	Fulhame 1794	2		
„	Wismut	R. Schneider 1853	34		
Wasserstoffsuperoxyd	Gold	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
Kohlenoxyd	„	Fulhame 1794	2		
„	„	Donau 1905	141	61	Reduktion bei Zimmertemperatur.
„	Palladium	„ 1906	145	62	„ „ „

Kohlenoxyd	Silber	Kohlschütter 1908	161	63	Reduktion von $Ag_2O + H_2O$ bei Zimmertemperatur.
Kohlendisulfid	Gold	Faraday 1857	36		
Phosphorwasserstoff	„	Fulhame 1794	2		
„	„	Oberkampf 1811	8		
„	Silber	H. Rose 1828	15		
Schwefelwasserstoff	Gold	Fulhame 1794	2		
„	„	Pfaff 1822	14		
Phosphorige Säure	Silber	von der Pfordten 1885	45		Reduktion bei Zimmertemperatur oder unter Erwärmen.
„	„	„ „ „ 1887	51	64	Reduktion bei Zimmertemperatur
Unterphosphorige Säure	Gold	Gutbier 1902	108		„ „ „
„	Quecksilber	„ 1902	108		
„	Wismut	Gutbier u. Hofmeyer 1905	134		
„	Kupfer	Gutbier 1902	108		Reduktion bei 70—80°
„	Selen	„ 1902	107a		
„	Tellur	„ 1902	106, 107		Reduktion bei Zimmertemperatur.
„	„	„ 1904	128		
Schwefeldioxyd	Gold	Fulhame 1794	2		
„	„	Wackenroder			
„	„	Berthier 1843	29		
„	„	Krüß u. Schmidt 1887	52		
„	„	Clemens Winkler (nach Gutbier 1902)	105		

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Schwefeldioxyd	Silber	von der Pfordten 1885 45		
„	Selen	Schulze 1885 46	64	Reduktion bei Zimmertemperatur
„	Tellur	Gutbier 1904 128	64	Reduktion bei 50—60°.
Natriumbisulfit	Gold	Berthier 1843 29		
„	Tellur	Gutbier 1902 106		Reduktion bei Zimmertemperatur
„	„	„ 1904 128		
Natriumtiosulfat	Gold	Fordos et Gélis 1845 31		
„	„	Carey Lea 1897 72		
Unterschweflige Säure (bezw. Natriumsalz)	„	Meyer 1903 111		„ „ „
do.	Platin	„ 1903 111		„ „ „
do.	Silber	„ 1903 111		„ „ „
do.	Quecksilber	„ 1903 111		„ „ „
do.	Wismut	„ 1903 111		„ „ „
do.	Kupfer	„ 1903 111		„ „ „
do.	Selen	„ 1903 111		„ „ „
Phosphor	Gold	Faraday 1857 36		Reduktion bei Zimmertemperatur (unter Schütteln).
„	„	Stoeckl u. Vanino 1899 84		do.
Phosphor in alkoholischer Lösung	„	Vanino u. Hartl 1904 130		Reduktion bei Zimmertemperatur.

Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst	Gold	Faraday 1857	36		Reduktion bei Zimmertemperatur.
Phosphor in ätherischer Lösung	„	Fulhame 1794	2		„ „ „
do.	„	Faraday 1857	36		„ „ „
Phosphor in ätherischer Lösung mit Kaliumkarbonat	„	Zsigmondy 1905	131	65	„ „ „
Azetylen	„	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
Azetylen mit Aethyläther	„	Blake 1903	116	72	„ „ „
do.	„	Biltz u. Geibel 1906	144		
Pinen	„	Vanino u. Hartl 1906	150	66	Reduktion unter schwachem Erwärmen
Terpentinöl	„	„ „ „ 1906	150	66	do.
Rosmarinöl	„	„ „ „ 1906	150	66	do.
Methylalkohol	„	Vanino 1905	136		Reduktion unter Erhitzen auf dem Drahtnetz
Aethylalkohol	„	Vanino 1905	136		do.
Aethylalkohol mit Kaliumkarbonat	„	Zsigmondy 1898	78		
Aethylalkohol mit Natriumhydroxyd	„	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
Allylalkohol	„	Castoro 1904	127		Reduktion bei etwa 100°.
Glyzerin mit Kaliumhydroxyd	„	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
Aethyläther	„	Faraday 1857	36		
Formaldehyd	„	Stoeckl u. Vanino 1899	84		

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Formaldehyd mit Kaliumkarbonat	Gold	Zsigmondy 1898	78	73	Reduktion bei Siedetemperatur
do.	"	" 1901	96		" " "
do.	Platin	Lottermoser 1901	93		" " "
do.	Palladium	" 1901	93		" " "
do.	Iridium	" 1901	93		" " "
do.	Rhodium	" 1901	93		" " "
Formaldehyd mit Natriumhydroxyd	Gold	Vanino u. Hartl 1906	154	76	
Formaldehyd m. Natriumsilikat	"	Küspert 1902	102	79	Reduktion bei verschiedenen Temperaturen
do.	"	" 1902	103	79	do.
do.	"	" 1902	104	79	do.
do.	Silber	" 1902	102		Reduktion bei Zimmertemperatur
do.	"	" 1902	103		Reduktion bei verschiedenen Temperaturen
do.	"	" 1902	104		
do.	Quecksilber	" 1902	102		
Azetaldehyd	Gold	Zsigmondy 1898	78		
"	"	Garbowski 1903	114		Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Platin	" 1903	114		" " "
"	Silber	" 1903	114		" " "

Propylaldehyd	Gold	Garbowski 1903	114		Reduktion bei Zimmertemperatur
„	Platin	„ 1903	114		„ „ „
„	Silber	„ 1903	114		„ „ „
Valeraldehyd	Gold	„ 1903	114		„ „ „
Akrolein	„	Castoro 1904	127	83	Reduktion bei Siedetemperatur
„	Platin	„ 1904	127	85	„ „ „
„	Palladium	„ 1904	127	83	„ „ „
„	Osmium	„ 1904	127	83	„ „ „
Oxalsäure	Gold	Pfaff	siehe S. 16		
„	„	Wackenroder 1839	26		
Saures Kaliumoxalat	„	Pelletier 1820	12		
Weinsäure	„	Faraday 1857	36		
Zitronensäure	Silber	von der Pfordten 1887	51		
Traubenzucker	Gold	Vanino u. Leidler 1907	159, 160	86	Reduktion durch einhalbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade
Lävulose	„	„ „ „ 1907	159, 160	86	do.
Mannit	„	„ „ „ 1907	159, 160	86	do.
Dulzit	„	„ „ „ 1907	159, 160	86	do.
Maltose	„	„ „ „ 1907	159, 160	86	do.
Milchzucker	„	„ „ „ 1907	159, 160	86	do.
Rohrzucker	„	„ „ „ 1907	159, 160	86	do.
„	Silber	Vogel 1815	10		
„	Quecksilber	„ 1815	10		
Inulin	Gold	Vanino u. Leidler 1907	159, 160	86	do.

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Stärke (lösliche u. suspendierte)	Gold	Vanino u. Leidler 1907	159, 160	86	Reduktion durch einhalbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade
Dextrin	"	" " " 1907	159, 160	86	do.
"	Silber	Carey Lea 1891	61		
Zellulose	Gold	Vanino u. Leidler 1907	159, 160	86	do.
Phenol	"	Garbowski 1903	114	195	Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Platin	" 1903	114		" " "
"	Silber	" 1903	114		" " "
Brenzkatechin	Gold	Henrich 1903	113	191	Reduktion in der Siedehitze
"	"	Garbowski 1903	114	195	Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Platin	Henrich 1903	113	193	Reduktion in der Siedehitze
"	"	Garbowski 1903	114	196	Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Silber	" 1903	114	196	" " "
Resorzin	Gold	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
"	"	Garbowski 1903	114	195	
"	Platin	" 1903	114	196	" " "
"	Silber	" 1903	114	196	" " "
Hydrochinon	Gold	Henrich 1903	113	190	Reduktion in der Siedehitze
"	"	Garbowski 1903	114	195	Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Platin	" 1903	114	196	" " "

Hydrochinon	Silber	Garbowski 1903	114	196	Reduktion bei Zimmertemperatur
Pyrogallol	Gold	Stoeckl u. Vanino 1899	84		
"	"	Garbowski 1903	114	195	" " "
"	Platin	Henrich 1903	113		Reduktion in der Siedehitze
"	"	Garbowski 1903	114	197	Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Silber	Henrich 1903	113	194	Reduktion in der Siedehitze
"	"	Garbowski 1903	114		Reduktion bei Zimmertemperatur
"	Quecksilber	Henrich 1903	113	194	" " "
Florogluzin	Gold	Garbowski 1903	114	195	" " "
"	Platin	" 1903	114	197	" " "
"	Silber	" 1903	114		" " "
Salizylaldehyd	Gold	" 1903	114		" " "
"	Platin	" 1903	114		" " "
"	Silber	" 1903	114		" " "
Salizylsäure	Gold	" 1903	114	197	" " "
Vanillin	"	" 1903	114		" " "
Protokatechusäure	"	" 1903	114	197	" " "
"	Platin	" 1903	114	198	" " "
"	Silber	" 1903	114	198	" " "
Gallussäure	Gold	" 1903	114	197	" " "
"	Platin	" 1903	114	198	" " "
"	Silber	" 1903	114	198	" " "
Tannin	Gold	" 1903	114	197	" " "
"	Platin	" 1903	114	198	" " "

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Tannin	Silber	Carey Lea 1891 61		
„	„	Garbowski 1903 114	198	Reduktion bei Zimmertemperatur
Galläpfeltinktur	Gold	Pfaff siehe S. 16		
Chinasäure	„	Garbowski 1903 114	197	„ „ „
Benzoylsuperoxyd	„	Stoeckl u. Vanino 1899 84		
Hydrazinhydrat	„	Gutbier 1902 105	101	„ „ „
„	Platin	„ 1902 108		Reduktion bei Zimmertemperatur; Reinigung durch Dialyse
„	„	Gutbier u. Hofmeyer 1905 133	104	Reduktion bei Zimmertemperatur; Gummiarabikum als Schutzkolloid
„	Palladium	Gutbier 1902 105		
„	„	Gutbier u. Hofmeyer 1905 133	105	do.
„	Iridium	„ „ „ 1905 133	106	Reduktion unter gelindem Erwärmen; Gummiarabikum als Schutzkolloid
„	Rhodium	„ „ „ 1905 133		do.
„	Rhutenium	„ „ „ 1905 133		Reduktion unter Erwärmen auf dem Wasserbade; Gummiarabikum als Schutzkolloid
„	Osmium	„ „ „ 1905 133		do.
„	Silber	Gutbier 1902 108	102	Reduktion bei Zimmertemperatur
„	Kupfer	„ 1902 108		
„	„	Gutbier u. Hofmeyer 1905 133		

Hydrazinhydrat	Quecksilber	Gutbier 1902	108		
„	Selen	„ 1902	107 a	110	Reduktion unter gelindem Erwärmen; wird durch Dialyse gereinigt
„	Tellur	„ 1902 „	106	107	Reduktion bei 40—50°
Hydroxylamin	Gold	Zsigmondy 1898	78		
Hydroxylaminchlorhydrat	„	Gutbier 1902	108	111	Reduktion bei Zimmertemperatur oder unter Erwärmen
„	Selen	„ 1902	107 a		do.
„	Tellur	„ 1902	107	111	do.
„	„	„ 1904	128	111	Reduktion bei 40—80°
Phenylhydrazinchlorhydrat	Gold	Gutbier u. Resenscheck 1904	123	112	
„	Tellur	Gutbier 1904	128	114	Reduktion bei 70°
Protalbinsäure	Gold	Paal 1902	101	134	
„	Silber	„ 1902	100	115	
Protalbinsäure mit Wasserstoff	Palladium	Paal u. Amberger 1905	139	147	
do.	Iridium	„ „ „ 1904	126	153	
Protalbinsäure mit Wasserstoff u. nachträgliche Erhitzung im Wasserstoff	Osmium	„ „ „ 1907	155	155	
Protalbinsäure u. nachträgliche Erhitzung im Wasserstoff	Kupfer	Paal u. Leuze 1906	149	163	
Protalbinsäure mit Natrium-amalgam	Iridium	Paal u. Amberger 1904	126	153	
Protalbinsäure mit Aluminium	Osmium	„ „ „ 1907	155	155	
Protalbinsäure mit Hydrazin-hydrat	Platin	„ „ „ 1904	126	145	

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat	Palladium	Paal u. Amberger 1904 126	147	
do.	Osmium	" " " 1907 155	155	
do.	Kupfer (blaues)	Paal u. Leuze 1906 149	163	
do.	Selen	Paal u. Koch 1905 137	181	
do.	Tellur (braunes)	" " " 1905 138	171	
Protalbinsäure mit Hydrazinhydrat u. nachträgl. Erhitzung im Wasserstoff	Osmium	Paal u. Amberger 1907 155	155	
Protalbinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat	Selen	Paal u. Koch 1905 137	181	
do.	Tellur (blaues)	" " " 1905 138	171	
Lysalbinsäure	Gold	Paal 1902 101	135	
"	Silber	" 1902 100	115	
Lysalbinsäure mit Wasserstoff	Palladium	Paal u. Amberger 1905 139	147	
do.	Iridium	" " " 1904 126	153	
Lysalbinsäure mit Wasserstoff u. nachträgliche Erhitzung im Wasserstoff	Osmium	" " " 1907 155	155	

Lysalbinsäure u. nachträgl. Erhitzung im Wasserstoff	Kupfer (rotes)	Paal u. Leuze 1906	149	163
Lysalbinsäure mit Natriumamalgam	Iridium	Paal u. Amberger 1904	126	153
Lysalbinsäure mit Aluminium	Osmium	" " " 1907	155	155
Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat	Platin	" " " 1904	126	140
do.	Palladium	" " " 1904	126	147
do.	Osmium	" " " 1907	155	155
do.	Kupfer (blaues)	Paal u. Leuze 1906	149	163
do.	Selen	Paal u. Koch 1905	137	181
do.	Tellur (braunes)	" " " 1905	138	171
Lysalbinsäure mit Hydrazinhydrat u. nachträgl. Erhitzung im Wasserstoff	Osmium	Paal u. Amberger 1907	155	155
Lysalbinsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat	Selen	Paal u. Koch 1905	137	181
do.	Tellur (blaues)	" " " 1905	138	171
Pepton	Silber	Drechsel 1887	49	
Kleber aus Weizen	Gold	Krüger 1821	13	
Eiweiß, Hausenblase u. a.	"	" 1821	13	
Seide im Sonnenlicht	"	Fulhame 1794	2	
Aspergillus oryzae	"	Vanino u. Hartl 1904	130	

Zweite Klasse

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Zinn	Gold	Fischer 1827	19		
„	Silber	„ 1826	17		

Dritte Klasse

Reduktionsmittel	Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Ferrosulfat	Gold	Wackenroder 1839	26, 26a		
„	„	Berzelius 1844	30		
„	„	H. Rose 1851	33a		
„	„	Faraday 1857	36		
Ferrozitrat	Silber	Carey Lea 1889	54	199	
„	„	Prange 1890	57		
„	„	Carey Lea 1891	59, 61		
„	„	Schneider 1892	67	202	
„	„	„ 1894	71		
„	„	Lottermoser u. v. Meyer 1897	73		
„	„	„ „ „ 1898	75		
„	„	Chassevant 1904	121		
Ferrotartrat	„	Carey Lea 1889, 1891	54, 59		
Zinnchlorür	Gold	Theophrastus Bombastus Paracelsus	siehe S. 14		
„	„	Basilius Valentinus	„ S. 14		
„	„	Juncker 1749	1		

Zinnchlorür	Gold	Wackenroder 1839	26, 26a		
„	„	H. Rose 1857	35		
„	„	Faraday 1857	36		
„	Quecksilber	Lottermoser 1898	76	204	
„	Wismut	Vanino u. Treubert 1898	82		
„	„	Lottermoser 1899	87	205	
„	Kupfer	„ 1899	87	206	
Stannonitrat	Quecksilber	„ 1898	76	204	
Stannosulfat	Wismut	„ 1899	87	205	
Kaliumbismuthyltartrat	„	Schneider 1853	34		
		Vierte Klasse			
Negative Elektronen	Gold	Billitzer 1902	97	207	Gleichstromelektrolyse der entsprechenden Salzlösungen mit Platinelektroden
„	Silber	„ 1902	97	207	do.
„	Quecksilber	„ 1902	97	206	do.
„	Wismut	„ 1902	97		do.
„	Tellur	Gutbier u. Resenscheck 1904	125		Gleichstromelektrolyse von Tellursäurelösung und Zyankalium

Die Oxydationsmethoden

Literatur-Verzeichnis

162. Le Veillard, Ueber die Bildung des Schwefels auf dem feuchten Weg. — Mémoir de mathématique et physique présentés à l'Académie, Tom. X, p. 551—562. Crell's chem. Ann. 1789 I, 440—450

163. Berthelot, Sur l'hydrogène sulfuré. — Ann. de chimie 25, 233 (1798)

164. Berzelius, J. J., (Kolloide Schwefel). Lärobok i Kemien, 1sta upplagan del I. Stockholm 1808. p. 120

165. Döbereiner, Ueber Schwefelwasser. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 8, 400—412 (1813)

166. Bischhof, G., Ueber die Verbindung des Schwefels mit Wasser. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 43, 392—398 (1825)

167. Berzelius, J. J., Undersökning af tellurens egenskaper. — Kongl. Vetensk.-Acad. Handl. för 1833 (Stockholm 1834) 227. Ann. d. Physik (2) 32, 1—33 (1834). Spez. pag. 3

168. Wackenroder, Pentathionsäure. — Archiv d. Pharm. 48, 40. Ann. d. Chem. u. Pharm. 60, 189 (1846)

169. Lenoir, A., Ueber die Pentathionsäure von Wackenroder. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 62, 253 (1847)

170. Sobrero et Selmi, Sur les produits de la décomposition des acides sulfhydrique et sulfureux au sein de l'eau. — Ann. de chim. et de phys. (3) 28, 210—215 (1850)

171. Stingl, J., und Morawski, Th., Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. — Journ. f. pr. Chem. (2) 20, 76 (1879)

172. Debus, H., Chemical Investigation of Wackenroder's Solution and Explanation of the Formation of its constituents. — Journ. chem. soc. 53, 278—357 (1888). Liebig's Ann. 244, 76—189 (1888). Chem. News 57, 87 (1888).

173. Lottermoser, A., Anorganische Kolloide. — Stuttgart 1901

174. Lobry de Bruyn, C. A., Unlösliche anorganische Körper in kolloider Lösung. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3079—3082 (1902)

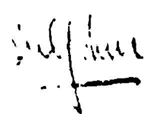
175. Chem. Fabr. von Heyden, Akt.-Ges., Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloider, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten. — (Patent) D.R.P. Kl. 12p, Nr. 164664 v. 22. 3. 1904 (28. 10. 1905)

176. Köhler (Berlin), Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Schwefel. — (Patent) D.R.P. Kl. 12i, Nr. 192815 v. 29. 5. 1906 (6. 12. 1907)

177. Spring, W., Sur un hydrate de soufre. — Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. 25, 253—259 (1906). Bull. Acad. roy. Belg. 1906, 452—456. Naturw. Rundsch. 21, 394 (1906)

178. Raffo, M., Ueber kolloiden Schwefel. — Koll.-Zeitschr. 2, 358 (1908)

Allgemeiner und geschichtlicher Teil



Das einzige diesbezügliche Verfahren, das bisher von einiger Bedeutung geworden ist, bezieht sich auf die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff (Luft)

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$$

oder durch schwefelige Säure

$$2\,H_2S + H_2SO_3 = 3\,H_2O + 3\,S.$$

Die letzte Reaktion verläuft gleichzeitig unter Bildung von Thiosäuren, besonders Tetrathionsäure und Pentathionsäure:

$$5\,H_2S + 10\,H_2SO_3 = 12\,H_2O + 3\,H_2S_5O_6$$

und ist ein recht komplizierter Prozeß, über den schon vieles experimentiert und geschrieben worden ist (siehe z. B. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie I, 655; Debus, Journ. of the chem. soc. 53, 280 [1888]).

Die Kenntnisse von der Oxydation des Schwefelwasserstoffs in wässeriger Lösung zu milchigen Flüssigkeiten sind wahrscheinlich etwa so alt wie unsere Kenntnisse von Schwefelwasserstoff überhaupt. Andeutungen darüber finden wir z. B. bei Le Veillard (1789) und Berthollet (1798). Die erste direkte Notiz findet sich bei Berzelius in der ersten schwedischen Auflage von 1808. Er schreibt: „I vatten löser den (H_2S) sig i myckenhet .... Innehöll vattnet atmosf. luft, så förstöres en del af gasen, vätet syrsättes till vatten och svaflet afskiljes hvarvid vattnet får ett mjölkblandadt utseende [54]."

---

[54]) In deutscher Uebersetzung: „In Wasser löst er (H_2S) sich reichlich ... Enthielt das Wasser atmosph. Luft, so wird ein Teil des Gases zerstört, der Wasserstoff wird zu Wasser oxydiert und der Schwefel wird ausgeschieden, wobei das Wasser ein milchiges Aussehen annimmt."

Döbereiner berichtet in Schweiger's Journal für 1813 über natürliche Schwefelwasser und bemerkt unter anderem: „wenn Schwefelwasser . . . mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, so sieht man das Wasser (durch ausgeschiedenen Schwefel) milchig werden und nach einiger Zeit eine schwarze schlammige Materie absetzen, welche aus Kohle und Schwefel besteht". Und weiter: „setzt man Schwefelwasser in einer verschlossenen Flasche mit etwas atmosphärischer Luft in Berührung, so trübt sich nach und nach das Wasser und schillert gegen das Licht gehalten anfangs mit sehr verdünnter Purpurfarbe, dann mit himmelblauer Farbe und zuletzt gerinnt aus ihr Kohle heraus".

An dieser Stelle sei auch auf eine sehr interessante Beobachtung Berzelius' über die Bildung von kolloidem Tellur durch Oxydation von Tellurkalium hingewiesen. In Kongl. Vetensk.-Acad. Handl. (Stockholm) für 1833 und Ann. d. Phys. für 1834 beschreibt er die Reindarstellung von Tellurmetall aus Tellurwismut. Feingepulvertes Tellurwismut wird mit Alkalikarbonat und Kohle erhitzt und die erhaltene Schmelze mit kochendem Wasser rasch ausgewaschen. Das Filtrat enthält fast alles Tellur in Form von Tellurkalium „eine schön rote Flüssigkeit". Wird atmosphärische Luft durch diese Lösung geblasen, so tritt Oxydation ein. „Dabei wird das Kalium in Kali verwandelt und das Tellur fällt in Metallform nieder. Man kann sagen, daß das Tellur vom Sauerstoff gefällt werde. Beobachtet man das Verhalten der Lösung gegen das Ende dieser Fällung, so sieht man sie eine grüne Farbe annehmen; gießt man dann das Klare ab, so setzt sich nach einer Weile ganz wenig Tellur ab, die Flüssigkeit wird gelb und läßt nichts mehr fallen. Diese grüne Farbe rührt davon her, daß das Tellur, wenn es in sehr geringer Menge in der Flüssigkeit ist, eine blaue durchscheinende Lösung gibt, welches Blau mit der eigenen gelben Farbe der Flüssigkeit eine grüne Farbe gibt."

Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure wurde zuerst von Wackenroder (1846) eingehend untersucht. Er hatte in eine bei mittlerer Lufttemperatur gesättigte wässerige Lösung der schwefligen Säure ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet und erhielt so „eine starke milchicht-trübe, undurchsichtige, gelblichweiße Flüssigkeit", die nur wenig Schwefel abschied. Die relativ große Beständigkeit und „Homogenität" dieser Pseudolösung erkannte Wackenroder auch gut. Er bemerkt, daß die Flüssigkeit durch doppelte und dreifache Filter ebenso milchicht trübe durchläuft, als sie aufgegossen wurde. „Läßt man sie gefrieren und wieder auftauen, so scheidet

sich zwar ein großer Teil, aber nicht aller suspendierter Schwefel ab. Augenblicklich jedoch wird derselbe in großen Flocken rein abgeschieden, wenn man die stark saure Flüssigkeit mit einem neutralen Alkalisalze, vornehmlich mit Kochsalzlösung, vermischt."

Die Arbeiten Wackenroder's wurden von Lenoir, Ludwig, Sobrero et Selmi, Spring, Stingl und Morawsky, Takamatsu und Smith, Lewes, Curtius, Shaw, Smith, Debus, Raffo und andere weitergeführt.

Für die Kolloidforschung sind besonders die Untersuchungen von Sobrero et Selmi, Stingl und Morawski, Debus, Spring und Raffo von Bedeutung.

Sobrero und Selmi leiteten während mehrerer Tage in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Kolben gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd ein. Das bei der Reaktion abgeschiedene Schwefel löste sich kolloid in Wasser: „Si l'on y ajoute de l'eau il s'y divise en formant une émulsion dont il ne se sépare plus, même par un repos très-prolongé (plusieurs mois). Si on le délaye dans beaucoup d'eau, il donne un liquide presque transparent. Si, à l'émulsion de ce soufre, on ajoute un peu de solution aqueuse d'un sel neutre de potasse ou de soude, on obtient immédiatement un précipité de soufre, mais (chose singulière) si l'on a employé un sel de soude pour la précipitation, le soufre n'a pas perdu la propriété de se diviser dans l'eau. Il suffit, pour s'en assurer, de décanter le liquide contenant le sel sodique, et laver le précipité plusieurs fois avec de l'eau distillée: au deuxième ou au troisième lavage, le soufre ne se dépose plus; il régénère l'émulsion. Si, au contraire, on a employé un sel potassique, surtout le sulfate, le soufre précipité a perdu complètement la propriété de s'émulsionner dans l'eau; il a pris une consistance pâteuse, est devenu gluant, élastique comme le caoutchouc, et résiste aux lavages indéfiniment répétés, sans perdre cette manière d'être tout particulière. Ce soufre retient avec opiniâtreté une certaine quantité des acides au milieu desquels il s'est précipité; il perd immédiatement son élasticité par l'action des carbonnates alcalins ou des alcalis caustiques. Le soufre émulsionnable perd cette qualité en restant exposé longtemps à l'air; il devient fragile, ou, pour mieux dire, pulvérulent. Le soufre élastique, précipité par le sulfate de potasse, conserve son élasticité, malgré son exposition à l'air; nous en avons qui est préparé depuis plusieurs mois, et qui n'a rien perdu de cette propriété. Nous nous sommes assurés, en outre, que, malgré les lavages répétés, il retient toujours un peu de sulfate de potasse employé pour la précipitation.

Nous avons dit que le liquide acide, produit par la décomposition des deux gaz, retient beaucoup de soufre. Pour s'en convaincre, il suffit d'y ajouter un peu d'un sel neutre sodique ou potassique. Nous avons eu de ces liquides marquant 17 à 18 degrés à l'aréomètre, qui se prenaient en masse par l'addition d'une petite dose des sels mentionnés. Cette énorme quantité de soufre est, on dirait, dissoute, car elle n'altère presque pas la limpiditité du liquide. Le précipité obtenu dans ce cas présente les mêmes différences et les mêmes phénomènes, quant à sa susceptibilité de s'émulsionner ou d'être élastique et non émulsionnable, que nous avons signalée dans le soufre précipité pendant la décomposition des deux gaz. Le soufre peut donc être modifié, dans sa manière d'être, d'une façon toute particulière par la présence des corps au milieu desquels il se dépose, et qui y adhèrent avec opiniâtreté, probablement par simple adhésion, et acquérir tantôt l'émulsionnabilité, tantôt un état d'aggrégation qui l'empêche de se diviser dans l'eau. Il résulte, en outre, que le soufre émulsionnable présente des phénomènes analogues à ceux qui s'observent dans beaucoup d'autres corps qui jouissent de la propriété de se disperser et se diviser dans un liquide, sans toutefois s'y dissoudre absolument, tels que le savon, l'amidon et le bleu de Prusse, sur lequel un de nous, Mr. Selmi, a déjà fait des observations analogues à celles que nous venons d'exposer. Ces faits se rattachent à un ordre de phénomènes que Mr. Selmi a bien caractérisés, et qu'il a réunis sous le nom de pseudosolutions. Il paraît que le nombre des corps pseudosolubles est assez grand."

Die Untersuchungen von Stingl und Morawski (1879) beziehen sich fast ausschließlich auf die quantitativen Verhältnisse bei der Abscheidung des Schwefels während der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure bei Gegenwart von Salzlösungen. Debus (1888) beschäftigt sich mehr eingehend mit der „unzersetzten" Wackenroder'schen Lösung und dem darin suspendierten Schwefel. Er bemerkt die auffallend große Stabilität der filtrierten milchigen Wackenroder'schen Lösung, in der er eine neue allotrope Modifikation des Schwefels, des δ-Schwefels, annimmt. Die Eigenschaften dieses δ-Schwefels werden dann an Hand vieler Versuche ermittelt, und endlich spricht Debus die Ansicht aus, daß die Wackenroder'sche Lösung den Schwefel in kolloider Form enthält, daß also der δ-Schwefel ein Kolloid ist. "The sulphur which is in solution in the Wackenroder liquid acts like a colloïd, as gum or albumin in an ordinary emulsion, and prevents the union of the minute drops of sulphur which are in suspension in the liquid .... "If we take a retrospectiv view of the

properties of the sulphur as it is contained in solution in Wackenroder's liquid, and can be obtained from it by partial evaporation, we find that it possesses all the properties which Graham describes as caracteristic of the colloïds.

The sulphur dissolved in Wackenroder's solution does not diffuse through porous clay or parchment. It is held in solution by very feeble force. Slow and gradual separation takes place when its solutions are kept for some time, or complete precipitation, if apparently inert substances, such as sodic chloride, charcoal powder, or basic sulphate, are added. The unstable condition of its molecules, their slow change into other modifications, and finally its gummy, sticky condition remind one of the colloïds."

Spring (1906) bestätigt Debus' Angaben über die kolloide Natur des Schwefels in der Wackenroder'schen Lösung, ist aber der Ansicht, daß wir es nicht mit einer allotropen Modifikation zu tun haben, sondern mit einem Hydrat des Schwefels: $S_8 . H_2O$. Der von Spring beobachtete Wassergehalt dürfte aber von adsorbiertem Wasser herrühren.

Raffo (1908), dessen Arbeit ich im nächsten Abschnitt ausführlicher besprechen werde, entwickelt in demselben Reaktionsgemisch die beiden Gase H_2S und SO_2 durch Einwirken von $Na_2S_2O_8$ auf gekühlte Schwefelsäure und erhält so direkt kolloiden Schwefel.

Spezieller Teil

Für die praktische Ausführung der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu kolloidem Schwefel kommt als Oxydationsmittel nur schweflige Säure in Betracht. Genau ausgearbeitete Methoden sind, abgesehen von der kürzlich erschienenen Arbeit von Raffo, nicht publiziert worden. Die genauesten und besten Vorschriften finden wir in den Abhandlungen von Sobrero et Selmi, Debus und Spring. Auch Raffo beschreibt seine Methode recht genau.

Debus (172) beschreibt folgenderweise die Herstellung von kolloidem Schwefel (die sog. Wackenroder'sche Flüssigkeit).

„Man nehme 480 ccm einer beinahe gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser und leite, einige Grad über Null, 2 bis 3 Stunden einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch. Nun lasse man die Flüssigkeit, welche noch viel unzersetzte schweflige Säure enthalten muß, in verschlossener Flasche im Dunkeln 24 bis 48 Stunden stehen.

Die Operation wird nun wiederholt, indem man wieder 1 bis 2 Stunden einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung der schwefligen Säure fortsetzt, wozu im ganzen ungefähr 10 bis 14 Tage nötig sind. Das Ende der Reaktion kann durch den Geruch nur bei Wahrnehmung besonderer Vorsichtsmaßregeln erkannt werden. Leitet man nämlich den Schwefelwasserstoff, während die Flasche mit Eiswasser umgeben ist, nur gerade so lange ein, bis der Geruch der schwefligen Säure verschwunden ist, so nimmt die Flüssigkeit wieder einen intensiven Geruch nach schwefliger Säure an, wenn sie mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff muß dann wiederholt werden und wird erst als beendet angesehen, wenn die Wackenroder'sche Flüssigkeit nach 10 bis 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr nach schwefliger Säure riecht.

Die so gewonnene Wackenroder'sche Flüssigkeit bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen rot durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmung wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlung mehr undurchsichtig. Ein in derselben befindlicher Niederschlag von Schwefel läßt sich durch Filtration trennen, aber der in Suspension befindliche wird von dem besten schwedischen Filtrierpapier nicht zurückgehalten, so daß die Flüssigkeit selbst nach dem Filtrieren ihren emulsionsartigen Charakter beibehält."

Die so erhältene Flüssigkeit besteht nach Debus aus folgenden Substanzen:

a) flüssiger Schwefel in äußerst feinen Tröpfchen in Suspension;
b) Schwefel in Auflösung als kolloider Schwefel, ähnlich der in Wasser oder verdünnten Säuren gelösten Kieselsäure;
c) Schwefelsäure als Wasserstoffsulfat;
d) kleine Mengen von Wasserstofftrithionat;
e) Wasserstofftetrathionat;
f) Wasserstoffpentathionat;
g) ein oder mehrere höher geschwefelte Polythionate, wahrscheinlich als Wasserstoffhexathionat.

"Der Schwefel, welcher sich während der Bereitung als Niederschlag absondert und auf dem Filter zurückbleibt, ist von weicher klebriger Beschaffenheit. Mit Wasser angerührt, bildet er eine Emulsion, in welcher man unter dem Mikroskop Tropfen von zähflüssigem Schwefel erkennt. Beim Rühren mit einem Glasstab bemerkt man in der breiartigen Masse elastische, membranartige Häute, wahrscheinlich in der Weise entstanden, daß der Schwefel sich zuerst im flüssigen Zustand auf der inneren Oberfläche der Flasche ablagerte und danach eine festere Form, ähnlich wie Kautschuk, annahm. Neben diesem flüssigen und weichen bemerkt man auch schon hart gewordenen, wahrscheinlich der gewöhnlichen Modifikation angehörenden Schwefel.

Die filtrierte Wackenroder'sche Flüssigkeit klärt sich selbst nach Wochen oder Monaten nicht. Sie verdankt ihre emulsionsartige Beschaffenheit äußerst feinen Schwefelteilchen, welche wahrscheinlich in flüssiger Form, in Tröpfchen, in ihr schweben. Unter dem Mikroskop, bei 80 bis 100facher Vergrößerung, läßt sich nichts erkennen. Ueberläßt man einen Tropfen auf einem Gläschen sich selbst, so bemerkt man nach ungefähr 5 Minuten am Rande desselben die Bildung eines aus gelben Punkten bestehenden Ringes, welcher allmählich an Breite zunimmt und endlich den ganzen Tropfen durchsetzt.

Verfolgt man den Hergang unter dem Mikroskop, so bemerkt man, daß der Ring aus kleinen durchsichtigen Schwefeltropfen besteht. Die Menge des so sichtbar werdenden Schwefels ist scheinbar viel größer als die in Suspension befindliche. Es wird also gelöster Schwefel aus der Flüssigkeit ausgeschieden sein. Die Wackenroder'sche Lösung enthält nämlich verhältnismäßig große Quantitäten von Schwefel in einfacher Lösung, und zwar in einer neuen, bisher nicht unterschiedenen Modifikation, im kolloiden Zustand, ähnlich der Lösung der Kieselsäure in verdünnten Salzlösungen, wie sie bei der Analyse von Silikaten erhalten wird. Ein Tropfen der Lösung, der Luft dargeboten, verdunstet schnell und infolge davon scheidet sich gelöster Schwefel ab. Bringt man etwas Wasser hinzu, so verschwinden die Schwefeltröpfchen, sie lösen sich wieder.

Die Richtigkeit dieser Erklärung ergibt sich aus dem Verhalten der Wackenroder'schen Flüssigkeit während des Verdampfens auf dem Wasserbad, oder besser über Kalistücken im luftverdünnten Raum, und den Eigenschaften des abgeschiedenen Schwefels. Reichliche Mengen von diesem, in zähflüssigem Zustand und eigelber Farbe, sammeln sich auf dem Boden der Schale in dem Maße, als wäre sie mit einer Oelschicht bedeckt, welche, wenn die Verdunstung auf dem Wasserbad erfolgt, sich in eine zähe Haut, ähnlich der auf kochender Milch, verwandelt. Am Rande der Flüssigkeit setzt sich der Schwefel auf die Oberfläche der Schale als glänzender Firnis ab, und in dem Maße, wie die Verdunstung fortschreitet, klärt sich die Flüssigkeit. Nachdem ungefähr ²/₃ des Volums verdampf sind, erscheint sie in Schichten von 2 bis 3 Zoll Dicke im durchgelassenen Licht vollkommen klar und durchsichtig, im reflektierten opalisierend, wie Eiweißlösung, und von strohgelber Farbe. In diesem Zustand enthält die Wackenroder'sche Flüssigkeit noch viel kolloiden Schwefel in einfacher Lösung, Chlorwasserstoff, Chlornatrium, Chlorbarium, Salpeterlösung, Kupfersulfat und viele andere Salze bringen in derselben sogleich einen kopiösen Niederschlag von Schwefel hervor. Beim Stehen trübt sie sich von Schwefel und beim weiteren Verdunsten scheidet sie noch beträchtliche Mengen dieses Elementes ab. Wasser verzögert die spontane Abscheidung des Schwefels, schweflige Säure befördert dieselbe. Ungefähr 100 ccm der klaren Flüssigkeit wurden in drei gleiche Teile geteilt. Der erste Teil blieb unverändert, der zweite wurde mit dem doppelten Volumen Wasser und der dritte mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure versetzt. Nach 21 Tagen hatten alle drei Portionen Schwefel abgeschieden, der mit Wasser ver-

dünnte Teil am wenigsten, der mit schwefliger Säure versetzte am meisten. In eine vierte Portion wurde schweflige Säure in Gasform eingeleitet; nach zweitägiger Aufbewahrung war der gelöste Schwefel vollständig gefällt.

Es wurde nun versucht, die Säuren durch Diffusion von dem gelösten kolloiden Schwefel zu trennen und eine reine wässerige Lösung von Schwefel zu bereiten. Die Versuche wurden in mit Salzsäure gereinigten Tonzellen vorgenommen, aber eher alle Säure diffundiert war, hatte sich der Schwefel als Koagulum abgeschieden.

Betrachten wir nun den Schwefel, welcher sich während des Verdunstens der Wackenroder'schen Flüssigkeit ausgeschieden hatte. Auf einem Filter gesammelt hatten sich seine Teile nach einiger Zeit zu einem durchscheinenden, zusammenhängenden, wachsähnlichen Klumpen von lebhaft gelber Farbe vereinigt. Zwischen den Fingern erschien er klebrig und ließ sich in geringem Grad zu Fäden ausziehen. In einem anderen Versuch wurde er flüssiger erhalten, so daß, als das Filter mit demselben auf Papier gelegt wurde, der Schwefel während des Trocknens wie Oel in das Papier zog. Ein wenig davon mit klarer Wackenroder'schen Flüssigkeit gemischt, erschien unter dem Mikroskop teilweise in klaren, durchsichtigen Tropfen, teilweise in unregelmäßig geformten, an den Rändern abgerundeten Massen. Mit Wasser ließ er sich nicht auswaschen, er bildete eine Emulsion und ging als solche durch das Filter. Diese setzte nach kurzer Zeit einen Niederschlag ab, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, nur aus Schwefeltropfen bestand. Der Schwefel geht also als zähe Flüssigkeit mit dem Wasser durch das Filter. Die Emulsion ließ sich durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Olivenöl oder Chloroform nicht klären.

Gerbsäure und Essigsäure brachten in ihr keine Veränderung hervor. Dagegen fällten Bariumkarbonat, Kohlenpulver, Alkalien, konzentrierter Chlorwasserstoff, Wasserstoff- und Kaliumnitrat den Schwefel vollständig. Auf Zusatz von viel Wasser wurde die Emulsion fast klar, so daß sie in zolldicken Schichten vollkommen durchsichtig erschien. Salpeter brachte in dieser fast klaren Flüssigkeit einen kopiösen Niederschlag hervor. Der Schwefel ist also zum Teil wieder in viel Wasser löslich. im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure verdunstet, hinterließ die Schwefelemulsion eine dünne elastische Haut, die sich wie ein Stück Kautschuk verhielt, auf den Schnittflächen zusammenklebte und von Wasser nicht angegriffen wurde. Auch von Alkohol wurde sie nicht

verändert, aber Schwefelkohlenstoff löste etwas und nahm ihr die elastische Beschaffenheit.

Eine Portion Schwefel, der sich im luftverdünnten Raum während des Verdampfens von Wackenroder'scher Flüssigkeit über Stücken von Kalihydrat abgeschieden hatte und von plastischer, wachsartiger Beschaffenheit war, wurde in Wasser gelegt. Er schien sich darin zu lösen, ungefähr in der Art wie Gummi, eine trübe Flüssigkeit bildend. Durch Kochsalz wurde er wieder gefällt und durch Pressen von anhängender Feuchtigkeit befreit. Diese Operationen wurden wiederholt, d. h. der Schwefel noch einmal in Wasser aufgenommen, mit Chlornatrium gefällt und zwischen Papier gepreßt. Der gelbe Rückstand löste sich zum großen Teil in Wasser, damit, nach mehrmaligem Filtrieren, eine etwas trübe, opalisierende, einer Eiweißlösung ähnliche Flüssigkeit bildend. Diese wurde bei dem Erhitzen vollkommen klar, beim Erkalten wieder trübe, opalisierend. Sie rötete nicht Lackmuspapier, schwärzte aber ein blankes Silberblech. Kochsalz, Wasserstoffchlorid, Alkalien, Salpeter und Bariumkarbonat fällten daraus Schwefel, aber Ammoniak war anscheinend ohne Wirkung. Auf einem Uhrglas über Schwefelsäure blieb nach dem Verdunsten des Wassers ein amorpher, durchscheinend zäher Rückstand.

Alkohol nahm dem beim Verdampfen der Wackenroder'schen Flüssigkeit abgeschiedenen Schwefel die Fähigkeit, sich wieder in Wasser zu lösen oder eine Emulsion zu bilden. Aber er löste einen Teil desselben. Die trübe alkoholische Flüssigkeit klärte sich beim Stehen mit Abscheidung von wohl entwickelten rhombischen Oktaëdern. Das Filtrat von letzteren hinterließ nach dem Verdunsten einen amorphen klebrigen Rückstand. Schwefelkohlenstoff verhielt sich umgekehrt damit, der gelöste Teil kristallisierte, der ungelöste war amorph.

Noch ist zu erwähnen, daß der Schwefel im Anfang der Verdunstung, wenn die Wackenroder'sche Flüssigkeit noch verdünnt ist, sich in mehr flüssiger Form, später, wenn sie konzentrierter und damit mehr sauer wird, in festerer, wenig plastischer Form abscheidet.

Aber wie er auch abgeschieden wird, immer geht ein großer Teil desselben in den unlöslichen Zustand über, und der Rest verwandelt sich, wenn auch langsam, in die gewöhnlichen Modifikationen. Dieser Uebergang ist jedoch nach 10 bis 12 Tagen noch nicht vollendet, wie sich aus dem Verhalten zu Wasser schließen läßt.

Ueberblicken wir noch einmal die Eigenschaften des in der Wackenroder'schen Flüssigkeit gelösten Schwefels, so ist klar, daß

hier eine neue, bisher nicht unterschiedene Modifikation vorliegt, nämlich Schwefel in kolloidem Zustand. Denn er besitzt alle die Eigenschaften, welche Graham[55]) als charakteristisch für die Kolloide hervorhebt. Der Mangel an Diffusionsfähigkeit, die Abscheidung desselben durch schwache Kräfte, wie beim Stehen oder Abdampfen der Wackenroder'schen Flüssigkeit oder auf Zusatz von anscheinend indifferenten Körpern, wie Kochsalz, Kohlenpulver, schwefelsaurem Baryt. Dann der labile Gleichgewichtszustand der Moleküle, wie er sich in dem allmählichen Uebergang einer im Wasser und verdünnten Säuren löslichen Form in dem gewöhnlichen rhombischen Schwefel offenbart. Endlich läßt sich der zähflüssige Zustand, in welchem er sich während des Abdampfens der Wackenroder'schen Flüssigkeit absetzt und in dem er in Wasser wieder löslich ist, nur mit dieser Auffassung vereinigen. Mit diesen physikalischen Eigenschaften harmoniert das indifferente chemische Verhalten. Wie weiter unten gezeigt wird, enthält die Wackenroder'sche Flüssigkeit Wasserstofftetrathionat, und es wird bewiesen werden, daß sich dieses mit Schwefel zu Wasserstoffpentathionat vereinigen kann. Der in großer Menge in derselben in Lösung befindliche Schwefel geht diese Verbindung nicht ein[56]).

Wir sind nun imstande, die Eigentümlichkeiten der Wackenroder'schen Flüssigkeit zu verstehen. Dieselbe ist eine Emulsion, die unverändert die Filter durchdringt und sich beim Stehen nicht klärt. Man bereitet Emulsionen durch inniges Zusammenreiben von Oel mit Gummi, Eiweiß oder anderen Kolloiden und Wasser. Die Oelteilchen werden also durch die Kolloide verhindert, sich zu vereinigen und als Oelschicht abzuscheiden. Ein Kolloid kann nicht durch die Membran eines anderen Kolloids diffundieren, wahrscheinlich weil die Moleküle zu groß und einander zu nahe, d. h. die Poren zu klein sind. Im Fall einer gewöhnlichen Emulsion lagern sich die großen, trägen, schwer beweglichen Kolloidmoleküle zwischen die Oeltröpfchen, hemmen deren Bewegung und verhindern ihre Vereinigung.

Es ist oben gezeigt worden, daß der in der Wackenroder'schen Flüssigkeit suspendierte Schwefel wahrscheinlich in der Form kleiner Tröpfchen in derselben schwebt, er spielt die Rolle des Oels einer gewöhnlichen Emulsion. Aber der in Auflösung befindliche Schwefel funktioniert wie Gummi oder Eiweiß, er verhindert die Vereinigung der Schwefeltröpfchen zu größeren Massen. Mit der Abscheidung des

---

[55]) Chemical and Physical researches collected by J. Young, S. 595ff.

[56]) Man kann diesen Schwefel als „δ S" unterscheiden.

gelösten Schwefels hört der emulsionsartige Charakter der „Wackenroder'schen Flüssigkeit auf.

Noch will ich bemerken, daß man den Schwefel in dem hier beschriebenen Zustand am besten nach folgendem Verfahren erhält. Man nehme nicht mehr als 120 ccm einer beinahe gesättigten Lösung von schwefliger Säure und leite, einige Grade über Null, einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung der schwefligen Säure hindurch. Darauf filtriere man die trübe Flüssigkeit und konzentriere das Filtrat im luftverdünnten Raum über Stücken von Kalihydrat. Der sich ausscheidende Schwefel wird von Zeit zu Zeit gesammelt. Sobald die Flüssigkeit das spezifische Gewicht 1,32 zeigt, ist der gelöste Schwefel so gut wie abgeschieden.

Die Methode von Raffo (178) ist von besonderem Interesse. Er beobachtete, daß man kolloiden Schwefel sehr leicht und in großen Mengen erhalten kann, wenn man eine konzentrierte Lösung von Natriumhyposulfit in kalt gehaltene Schwefelsäure ($\delta = 1,84$) tröpfelt.

Die Ausführung der Methode beschreibt Raffo folgenderweise.

„Ich löste 50 g reines kristallisiertes Natriumhyposulfit in 30 ccm destilliertem Wasser und wog getrennt in einem ca. 300 ccm fassenden Glaszylinder 70 g Schwefelsäure ($\delta = 1,84$) hinein.

Der Zylinder wurde in kaltes Wasser gesetzt und dann bei fortwährendem Umrühren die Hyposulfitlösung tropfenweise zugesetzt. Bei der ersten Berührung von Hyposulfit mit Schwefelsäure bildet sich, wie gesagt, Schwefelwasserstoff, welchem dann große Mengen Schwefeldioxyd folgen, und es bildet sich ein vorerst weißlicher, später zitronengelb werdender Niederschlag. Die Reaktion ist mit Wärmeentwickelung verbunden."

„Damit der Versuch günstig ausfällt, muß man das gelöste Hyposulfit sehr langsam zusetzen, da sich sonst eine zu große Menge unlöslichen Schwefels bildet. Wenn das ganze Hyposulfit zugesetzt ist, gießt man die Mischung in ein Glasgefäß, gibt 30 ccm destilliertes Wasser hinzu, schüttelt und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade durch 10 Minuten auf 80°. Bei dieser Temperatur entwickelt sich genügend Schwefeldioxyd, und die früher trübe, dicke Masse klärt sich fast ganz und nimmt die schwefelgelbe Farbe an.

Man schreitet nun zur ersten Reinigung, indem man die Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert, um den unlöslichen Schwefel als Ganzes wegzubringen. Durch die Abkühlung setzt das Filtrat wieder lichtgelben Schwefel ab, weshalb man es durch zwölf Stunden an einem kühlen Orte stehen läßt; dann wiederholt man die Erwärmung durch

das Wasserbad, um den Schwefel auszulösen, und filtriert wieder; dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis der ganze unlösliche Schwefel entfernt ist. Wenn der Versuch mit nötiger Aufmerksamkeit durchgeführt worden ist, bleibt eine trübe gelblichweiße Masse übrig, welche erwärmt eine vollständig klare, lichtgelbe Flüssigkeit gibt. Man läßt durch Erkalten den Schwefel sich setzen, trennt ihn dann durch Zentrifugieren und wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser, zentrifugiert dann wieder und löst ihn dann in möglichst wenig Wasser. Dann wird durch Natriumkarbonat neutralisiert, wodurch sich der Schwefel zum größten Teil wieder setzt, zentrifugiert dann abermals und erhält ein Sediment von fast reinem löslichen Schwefel und eine Flüssigkeit, die annähernd 1 Proz. kolloiden Schwefel und eine bis 6 Proz. reichende Menge Natriumsulfat enthält. Der gefällte Schwefel löst sich in destilliertem Wasser. Aufmerksam arbeitend, bekam ich so eine Lösung von 4,58 Proz. Schwefel und 1,48 Proz. Natriumsulfat.

Diese Lösung hatte nur kurzen Bestand; in 30 Minuten war sie wieder trübe und setzte in der Folge größtenteils den Schwefel ab. Es zeigte sich, daß die weniger Schwefel (ca. 1 Proz.) enthaltenden Lösungen beständiger waren, wenn sie auch gleiche Mengen Natriumsulfat enthielten.

Reinere Lösungen kann man durch die Dialyse erhalten, aber ich habe bemerkt, daß bei fortschreitender Klärung immer mehr Schwefel sich in eine unlösliche Abart verwandelt. Diese Tatsache ist nicht neu. Jordis und Krauter[57]) bemerkten bei der nach Graham bereiteten kolloiden Kieselsäure, daß bei fortschreitender Reinigung das Hydrosol gelatinierte, und sprachen deshalb aus, daß neben den nötigen Bedingungen, um den kolloiden Zustand zu erhalten, auch noch Verunreinigungen (Salze, Säuren usw.) dazu beitragen. Der Gesamtheit der Verunreinigungen gab Jordis den Namen Solbildner; durch Entfernung dieser gelatinierte das Kolloid.

Wenn man die Schwefellösung dialysiert, so findet man, solange man auf die Gegenwart von Natriumsulfat rechnen muß, daß die Flüssigkeit auch merkliche Mengen von Schwefel enthält; wenn dagegen kein Natriumsulfat mehr angezeigt wird, so sind auch nur Spuren von Schwefel vorhanden.

Bei einem Versuche verdampfte ich, bei diesem Punkt angelangt, die Flüssigkeit und kalzinierte den Rest. Bei näherer Untersuchung kam ich auf Spuren von Natriumsulfat, welchem eigentlich die Ursache

---

[57]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 16 (1903)

der kleinen Menge gelösten Schwefels zuzuschreiben ist. N
daher dazu gedrängt, anzunehmen, daß auch für diesen Kö
kolloide Zustand in reinem Wasser ausgeschloss...

Die auf die angegebene Art erhaltenen Schwefellösungen sind vollkommen klar, während jene von Wackenroder trübe sind und Dichroismus zeigen. Sie besitzen einen zusammenziehenden Geschmack und schwefelwasserstoffartigen Geruch. Abgekühlt trüben sie sich, wenn sie nicht zu stark verdünnt sind, und setzen Schwefel ab, der sich beim Erwärmen wieder löst. Bis zum Siedepunkt erhitzt setzen sie einen weißen, amorphen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel ab. Mit Knochenkohle erhitzt verlieren die Lösungen den Schwefel. Ferner werden sie wie alle kolloiden Flüssigkeiten durch Zusatz gewisser Salze gefällt.

So wurden die 1,12 Proz. Schwefel und 5,98 Proz. Natriumsulfat enthaltenden Lösungen durch Volumina normaler und halbnormaler Lösungen von Natriumchlorid, Salpeter, Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Kaliumsulfat gefällt. Die Niederschläge lösen sich wieder beim Erwärmen auf 80° oder bei starker Verdünnung durch Wasser; eine Ausnahme machten die durch Kaliumnitrat, Kaliumsulfat und Chlorkalium entstandenen Niederschläge.

Bei Zusatz von Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid und Natriumsulfat trat keine Fällung ein.

Die mit Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat gesättigten Lösungen gaben in 1,316 prozentiger kolloider Schwefellösung keinen Niederschlag, die mit Ammoniumchlorid und Natriumsulfat gesättigten erst nach längerer Zeit.

Das oben angegebene Verhalten der Kalisalze wurde auch von Sobrero und Selmi (170) für den aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd erhaltenen Schwefel beobachtet.

Die neutralen konzentrierten Lösungen trüben sich im Laufe weniger Stunden und setzen einen amorphen Schwefel ab, der mit der Zeit in rhombischen und monoklinen Formen auskristallisiert. Die nicht mit Soda neutralisierten Lösungen trübten sich nicht, wenn sie in geschlossenen Gefäßen mehrere Monate aufbewahrt wurden; bei den letztgenannten Lösungen traten auch keine Farbenänderungen ein, doch waren kleine Mengen rhombischen und monoklinen Schwefels abgesetzt worden. Bei größerer Konzentration trübten sich jedoch auch diese Lösungen und setzten Schwefel ab, der sich nicht mehr löste."

Tabellen

Natur der dispersen Phase	Ausgangsmaterial	Oxydationsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Schwefel	Schwefelwasserstoff	Luft	Berzelius 1808 164		Milchicht-trübe Flüssigkeiten
"	"	"	Döbereiner 1813 165		do.
"	"	Schwefeldioxyd	Wackenroder 1846 168		do.
"	"	"	Lenoir 1847 169		do.
"	"	"	Sobrero et Selmi 1850 170		do.
"	"	"	Stingl u. Morawski 1879 171		do.
"	"	"	Debus 1888 172	245	do.
"	"	"	Lottermoser 1901 173		do.
"	"	"	Spring 1906 177		do.
"	"	"	Raffo 1908 178	251	Konzentrierte, fast klare stabile Lösungen
"	Tioschwefelsäure aus Tiosulfat u. Chlorwasserstoffsäure	Tioschwefelsäure	Lobry de Bruyn 1902 174		Milchicht-trübe Flüssigkeiten
"	Tioschwefelsäure aus Tiosulfat u. Chlorwasserstoffsäure durch Reaktion auf nassem Wege	"	Chemische Fabrik von Heyden 1905 175		do.
Selen	do.	"	dieselbe 1905 175		
Tellur	Tellurkalium	Luft	Berzelius 1834 167		Farbe der Lösung: rot

Die Hydrolysemethoden

Literatur-Verzeichnis

179. Gay-Lussac, Observations sur l'acétate d'alumine. — Ann. de Chim. et de Phys. 74, 193—197 (1810)
180. Berzelius, J. J., Kolloides Kieseldioxyd. — Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. 2, 122 (Dresden und Leipzig 1833)
181. Rose, H., Ueber die Fällung einiger Metalloxyde durch Wasser. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 48, 577 (1839)
182. Frémy, E., Sur les sulfures décomposables par l'eau; suivies de considérations générales sur la silice anhydre et hydratée et sur la production des eaux sulfureuses et siliceuses. — Ann. de Chim. et de Phys. (3) 38, 312 bis 344 (1853)
183. Crum, W., Ueber essigsaure und andere Verbindungen der Thonerde. — Journ. Chem. Soc. 6, 217. Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 156—181 (1853). Journ. f. pr. Chem. 61, 390—391 (1854)
184. Péan de Saint-Gilles, L., Action de la chaleur sur les acétates de fer. I-II. C. r. de l'Acad. des sciences 40, 568—571, 1243—1247 (1855). Journ. f. pr. Chem. 66, 137 (1855)
185. Scheurer-Kestner, A., Recherches sur les azotates de fer. — Ann. de Chim. et de Phys. (3) 57, 231 (1859)
186. Graham, Th., Liquid diffusion applied to analysis. — Phil. Trans. London 151, 183 (1861). Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, 1 (1862). C. r. de l'Acad. des sciences 59, 174 (1864)
187. Church, A. H., Herstellung kolloider Kieselsäure durch Dialyse. — Journ. Chem. Soc. 15, 107—110 (1862)
188. Graham, Th., Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Kolloidsubstanzen. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, 65—79 (1865). C. r. de l'Acad. des sciences 59, 174 (1864)
189. Barfoed, C. T., Nogle Undersögelser over de isomeriske tinsyrer. — K. Danske Videnk. Selsk. Skr. Kjöbenhavn. (5 Rœkke) Naturvidensk. og Mathem. Afd. 7, 449—481 (1868)
190. Debray, H., Note sur la décomposition des sels de sesquioxyde de fer. — C. r. de l'Acad. des sciences 68, 913—916 (1869). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2, 190 (1869). Bull. Soc. chim. de Paris 12, 346 (1869)
191. Krecke, F. W., Die Dissoziationserscheinungen wässeriger Lösungen von Eisenchlorid. — Journ. f. pr. Chem. (2) 3, 286—307 (1871). Chem. Centr.-Blatt (3) 2, 418 (1871)

192. Gunning, J. W., Einfluß des Wassers und der Salze auf Eisenoxydlösungen. Chem. Centr.-Blatt (3) 2, 417–418 (1871)

193. Le Chatelier, H. A., Dialyse du silico-aluminate de soude. — C. r. de l'Acad. des sciences 78, 1046—1049 (1874). Bull. Soc. chim. de Paris 22, 156 (1874). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7, 654 (1874)

194. Wiedemann, G., Ueber die Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze. — Ann. d. Physik u. Chem. (3) 5, 45—83 (1878)

195. Thomson, J. S., Notes on the Dissoziation of Ammonia Iron Alum. — Journ. Chem. Soc. nov. 6, 1879. Chem. News. 40, 238 (1879)

196. Magnier de la Source, L., Sur l'oxyde de fer colloïdal. — C. r. de l'Acad. des sciences 90, 1352 – 1354 (1880)

197. Reinitzer, B., Studien über das Verhalten der Azetate des Chroms, Eisens und Aluminiums. — Monatsh. f. Chem. 3, 249 - 271 (1883)

198. Grimaux, Ed., Sur l'éthylate ferrique et l'hydrate ferrique colloïdal. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 105—107 (1884). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17 : 3, 104 (1884)

199. Grimaux, Ed., Sur quelques substances colloïdales. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 1434—1437 (1884). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17 : 3, 109 (1884)

200. Grimaux, Ed., Sur quelques composés colloïdaux dérivés de l'hydrate ferrique. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 1485—1488 (1884). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17 : 3, 344 (1884)

201. Sabanejeff, A., [Kolloides Eisenoxyd]. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1889, 515—525 (1889)

202. Antony, U., e Giglio, G., Sulla scomposizione idrolitica del cloruro ferrico. — Gazz. chim. ital. 25 : II, 1—12 (1895)

203. Antony, U., e Giglio, G., Sulla scomposizione idrolitica del nitrato e del sulfato ferrico. – Gazz. chim. ital. 26 : I, 293—311 (1896)

204. Goodwin, H. M., Ueber die Hydrolyse des Eisenchlorids. — Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 1 – 16 (1896)

205. Sabanejeff, A., Ueber die Nichtexistenz der kolloiden Wolframsäure. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. 29, 243—249 (1897). Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 354 - 360 (1897)

206. Bruni, G., ed Pappadà, N., Sulla natura e sulle proprietà della soluzioni colloidali. — Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. (5) 9 : I, 354 – 358 (1900). Gazz. chim. ital. 31 : I, 244—252 (1901). Chem. Centr.-Blatt (5) 4, 236 (1900 : II)

207. Lottermoser, A., Anorganische Kolloide (Stuttgart 1901)

208. Biltz, W., Ueber kolloide Hydroxyde. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 4431—4438 (1902)

209. Herz, W., Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 454 – 458 (1902)

210. Antony, U., e Paoli. Ossidabilità dell' idrato cromico. — Gazz. chim. ital. 32 : I, 518—525 (1902)

211. Pappadà, N., Sulla esistenza dell' acido tungstico colloidale. Reazione fra l'acido cloridrico ed il tungstato di sodio. — Gazz. chim. ital. 32 : II, 22 – 28 (1902)

212. Fischer, H. W., Studien über Metallhydroxyde, I. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 39—53 (1904)

213. Laves, E. (Hannover), Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leichtlöslichen Eisenpräparates. (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 173013 v. 4. 11. 1904 (23. 6. 1906)

214. Ruer, R., Ueber die Bindung des Chlors in den kolloiden Lösungen der Metallhydroxyde. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 85—93 (1905)

215. Nicolardot, P., Sesquioxyde de fer colloïdal, modification brune. — C. r. de l'Acad. des sciences 140, 310—312 (1905)

216. Malfitano, G., Sur les colloïdes chloro-ferriques. — C. r. de l'Acad. des sciences 140, 1245—1247 (1905)

217. Malfitano, G., Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en fonction de la teneur en HCl du liquide intermicellaire. — C. r. de l'Acad. des sciences 141, 660—662, 680—683 (1905)

218. Ruer, R., Ueber Metazirkonsäure, ein der Metazinnsäure entsprechendes Zirkonhydroxyd. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 282—303 (1905)

219. Ley, H., Ueber kolloides Kupferoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2199 bis 2203 (1905)

220. Giolitti, F., Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico. Nota Ia. — Gazz. chim. ital. 36 : II, 157—167 (1906)

221. Giolitti, F., e Battisti, Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico. Nota IIa. — Gazz. chim. ital. 36 : II, 433—443 (1906)

222. Bellucci, J., e Parravano, N., Sull' acido plumbico colloidale. — Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. (5) 15 : II 542—549, 631—635. Gazz. chim. ital. 37 : I, 171—184 (1907)

223. Rosenheim, A., und Hertzmann, J., Zirkoniumtetrachlorid und kolloides Zirkoniumhydroxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 810—814 (1907)

224. Malfitano, G., et Michel, L., Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer. — C. r. de l'Acad. des sciences 145, 185—188 (1907)

225. Müller, A., Ueber Zirkoniumsalze und kolloides Zirkoniumhydrat. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 316—324 (1907)

226. Oechsner de Conick, W., Sur un mode de formation de l'hydrate ferrique colloïdal. — Bull. Acad. roy. Belg., classe des sciences 1907, 34—35 (1907)

Allgemeiner und geschichtlicher Teil

Unter Hydrolyse versteht man die zersetzende Wirkung, welche die Ionen des Wassers auf gelöste Stoffe ausüben, eine Wirkung, die je nach der Natur des gelösten Stoffes recht verschiedener Art sein kann. Jede hydrolytische Reaktion, bei der eine in dem in Frage kommenden Lösungsmittel sehr schwerlösliche Verbindung entsteht, kann zur Bildung einer kolloiden Lösung Veranlassung geben.

Unter solchen Reaktionen sind für die Herstellung kolloider Lösungen zwei Gruppen besonders wichtig:

1. die Spaltung von Metallsalzen in Metalloxyd (resp. Hydroxyd) und Säure
   oder in Säureanhydrid (resp. Hydrat) und Base;
2. die Verseifung von gewissen organischen Verbindungen.

Erscheinungen, welche von Hydrolyse herrühren, sind seit langem bekannt, die Bezeichnung Hydrolyse ist aber nicht sehr alt. Sie wurde von Armstrong[58]) 1880 vorgeschlagen. Die mathematische Theorie der Hydrolyse ist von Arrhenius[59]) 1890 gegeben. Schreiben wir schematisch:

$$KA + H_2O \rightleftarrows HA + KOH$$

wo

K das Element des Kations
A „ „ „ Anions

bedeuten, so muß, damit merkliche Hydrolyse stattfindet, der Dissoziationsgrad

von KOH oder HA

oder

von KOH und HA

klein sein. Im ersten Falle können wir also z. B. schreiben

$$K^{\cdot} + A' + H_2O = H^{\cdot} + K' + KOH$$

oder

$$K^{\cdot} + H_2O = H^{\cdot} + KOH.$$

---

[58]) Introduction to the study of organic chemistry.

[59]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 1 (1890)

Das Gesetz der Massenwirkung auf diese Formel angewandt, regelt das hydrolytische Gleichgewicht[60]).

Besonders die hydrolytischen Reaktionen der ersten Gruppe verlaufen sehr schnell — die Gleichgewichtslage wird fast augenblicklich erreicht. Sie sind oft reversibel.

In vielen Fällen aber stellt sich das Gleichgewicht scheinbar sehr langsam ein. Dies kann, wie z. B. bei vielen Azetaten, darauf beruhen, daß eins der Produkte der hydrolytischen Reaktion flüchtig ist und daher (vorausgesetzt, daß der Dampfdruck dieses Stoffes oberhalb der Lösung klein ist, was ja in der Praxis im allgemeinen der Fall ist) durch freiwillige Verdampfung aus dem System entfernt wird. Auf diesen Umstand sind einige Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen gegründet. Dieser scheinbar langsame Verlauf der Reaktion kann auch, und dies ist vielleicht bei den für die Kolloidchemie wichtigsten Fällen am allgemeinsten, durch ein Unlöslichwerden oder irgend eine sekundäre Reaktion eines Reaktionsproduktes verursacht sein. Beobachtungen über diesen Gegenstand sind von Kohlrausch[61]), Forster[62]), Antony und Giglio[63]), Goodwin[64]), Goodwin und Grower[65]) u. a. angestellt worden.

Goodwin findet, daß bei der Hydrolyse von Eisenchlorid zuerst die Reaktion

$$Fe^{\cdots} + H_2O = FeOH^{\cdot\cdot} + H'$$

eintritt, an die sich später die Bildung von kolloidem Eisenhydroxyd (resp. Oxyd) anreiht. Diese zweite Reaktion verläuft wahrscheinlich viel langsamer als die erste. Kullgren[66]) hat für Aluminiumchlorid ähnliche Resultate erhalten.

* * *

Gay-Lussac (1810) und Berzelius (1833) sind die ersten, welche unzweideutige Beobachtungen über das Entstehen von kolloiden Lösungen durch Hydrolyse mitgeteilt haben. Die Versuche von Gay-

[60]) Vgl. Kullgren, Om Metallsalters hydrolys. Diss., Stockholm 1904. und Vesterberg, Arkiv. f. Kemi etc. utg. af Kungl. Sv. Vetensk-Akad. Stockholm 2, 37 (1906)

[61]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 773 (1893)

[62]) Phys. Review 9, 41 (1899)

[63]) Gazz. chim. ital. 25 : II; 26 : I, 293 (1895/96)

[64]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 1 (1896)

[65]) Phys. Review 11, 193 (1900)

[66]) Loc. cit.

Lussac beziehen sich auf Aluminiumazetatlösungen, diejenigen von Berzelius auf Schwefelkiesel. Gay-Lussac hat nicht versucht, die Lösungen von kolloidem Al_2O_3 rein darzustellen. Berzelius dagegen beschreibt in der dritten Auflage seines berühmten Lehrbuches, wie man „die b-Kieselsäure", wie er die kolloide Kieselsäure nennt, durch Hydrolyse von SiS_2 rein erhalten kann. „In ihrem reinsten Zustande bildet sie sich durch Oxydation von Schwefelkiesel auf Kosten von Wasser; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, und die b-Kieselsäure löst sich in Wasser auf. In konzentrierterem Zustande gesteht die Lösung bald zu einer gallertartigen Masse." Ganz dieselben Beobachtungen werden zwanzig Jahre später von Frémy gemacht. In einem Aufsatz, betitelt: „Sur les sulfures décomposables par l'eau", schreibt er: „Lorsque le sulfure le silicium est très-pur et qu'on le laisse tomber dans l'eau, il produit, comme je l'ai dit précédemment, une vive effervescence d'acide sulfhydrique, et de la silice hydratée qui reste entièrement en dissolution dans l'eau. Cette eau siliceuse présente quelquefois une grande stabilité; on peut la conserver pendant des mois entiers lorsqu'elle est étendue sans qu'elle laisse déposer de la silice; mais elle devient gélatineuse et abandonne la silice qu'elle tient en dissolution quand on la concentre lorsqu'on la porte a l'ébullition ou qu'on introduit dans la liqueur des sels alcalins solubles."

Die Versuche über die Bildung eigentümlicher Pseudolösungen durch Erhitzen von Azetaten wurden zunächst von Crum (1853/54) und Péan de Saint-Gilles (1855) fortgesetzt.

Crum erhielt „lösliches Tonerdehydrat" durch zehntägiges Erhitzen von $Al(OH)(COOCH_3)_2$ auf dem Wasserbade. Seine Bestrebungen, ein analoges Eisenpräparat zu bereiten, blieben aber ohne Erfolg. Schon ein Jahr später gelang es Péan de Saint-Gilles, diese Aufgabe zu lösen. Er erwärmte einen Kolben mit Ferriazetat bis nahe zum Sieden und hielt denselben bei dieser Temperatur für längere Zeit. Nach einigen Stunden begann die Flüssigkeit zu opalisieren und die Farbe derselben war von Braun ins Ziegelrote übergegangen, und nach 25—30 Stunden war der metallische Geschmack völlig verschwunden. Die Lösung enthielt jetzt alle Essigsäure in freier Form. Diese freie Essigsäure durch Kochen völlig zu entfernen, gelang ihm nicht, er führte aber mit der Mischflüssigkeit von kolloidem Eisenoxyd und Essigsäure eine Reihe von wichtigen Versuchen aus, die sich auf die koagulierende Wirkung von Salzen, Säuren und Basen beziehen. Mit solchen Versuchen hatte sich übrigens schon Crum beschäftigt und sogar einige diesbezügliche Gesetzmäßigkeiten aufgefunden.

Die Bestrebungen, durch Hydrolyse von Azetaten kolloide Lösungen der Metalloxyde zu gewinnen, sind in neuerer Zeit wieder aufgenommen.

Man hat sich dabei behufs Entfernung der freigewordenen Essigsäure der Dialyse bedient. Graham hatte schon bei seinen grundlegenden Untersuchungen über Kolloide Dialysierversuche mit Azetaten ausgeführt. Da dieselben dabei jedoch mehr als Peptisatoren dienten, werde ich seine diesbezüglichen Arbeiten an anderer Stelle besprechen.

Die kolloide Lösung des Chromsesquioxyds stellte Reinitzer 1882 durch Dialyse von Chromiazetat nach vorherigem Erhitzen unter Zusatz von Natriumazetat oder Natriumborat her.

Oechsner de Conick (1907) beobachtete, daß eine Mischung von Salizylsäure und Ferriazetat nach einiger Zeit sehr weitgehend in Säure und kolloides Oxyd gespalten wird. Endlich bereiteten Rosenheim und Hertzmann 1907 kolloides Zirkoniumoxyd durch einwöchentliche Dialyse einer 1 ½ prozentigen Lösung von Zirkoniumazetat.

Unter den Salzen anorganischer Säuren sind bisher nur die Nitrate und Chloride für die Herstellung kolloider Lösungen durch Hydrolyse von Bedeutung geworden. Scheurer-Kestner berichtete schon 1859 über die Bereitung von löslichem Eisenoxyd durch Erhitzen von basischem Ferrinitrat während einiger Stunden im geschlossenen Rohr bei 100°. Er bemerkte die Analogie mit dem Verfahren von Péan de Saint-Gilles und teilt auch einen Versuch über die Wirkung des Lichtes auf die basischen Ferrinitrate mit. Durch dreimonatliche Insolation wurden dieselben zum größten Teil in Säure und Oxyd gespalten, während Proben derselben Lösung, die im Dunkeln aufbewahrt waren, keine merkliche Veränderung erlitten hatten.

Unter den späteren Arbeiten über die Hydrolyse von Nitraten sind die Arbeiten von Biltz und Arthur Müller zu bemerken.

Biltz dialysierte einfach wässerige Nitratlösungen im Kühn'schen Pergamentschlauch und konnte so die kolloiden Lösungen von Chromi-, Ferri-, Aluminium-, Stanni-, Wismut-, Ceri-, Thorium- und Zirkoniumoxyd (Hydroxyd) bereiten.

Arthur Müller beschäftigte sich mit dem Zirkoniumnitrat. Er zeigte durch elektrische Ueberführungsversuche und durch Fällung mit Elektrolyten, daß die wässerigen Lösungen von Zirkoniumnitrat im allgemeinen sehr weitgehend in Salpetersäure und kolloidem Oxyd hydrolytisch gespalten werden. Eine einprozentige Lösung von Zirkoniumnitrat gab z. B. mit wenigen Tropfen einer einprozentigen Natriumsulfatlösung eine voluminöse Ausfällung von Zirkoniumhydroxyd.

Die hydrolytische Spaltung von Chloriden ist am eingehendsten untersucht worden. Speziell nach Publikation der fundamentalen Arbeiten von Graham über kolloide Lösungen wurde die Aufmerksamkeit mehrerer Forscher auf diese Sache gelenkt. Debray (1869) hat wohl zuerst Versuche, welche zur Bereitung von kolloiden Lösungen durch Hydrolyse von Chloriden führten, gemacht. Bald darauf wurde das Thema von Gunning (1871) und Krecke (1871) wieder aufgenommen. Debray erwärmte eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung bis 70° und beobachtete, daß die Flüssigkeit von etwa 27° ab sich zu färben begann und die charakteristischen Eigenschaften der Ferrisalze mehr und mehr verlor. „Les propriétés chimiques du sel de fer sont profondément modifiées: tandis que la liqueur primitive donnait avec le cyanure jaune un précipité intense de bleu de Prusse, la dissolution colorée ne produit plus avec le même réactif qu'un précipité bleu-verdâtre assez pâle, et les dissolutions salines : sel marin, par exemple, sans action sur le chlorure ordinaire, donnent dans le chlorure modifié un précipité gélatineux de sesquioxyde de fer hydraté. Cet oxyd, immédiatement lavé, se redissout dans l'eau lorsqu'elle ne contient plus que de petites quantités de sel, mais il perd la propriété de se dissoudre quand on le laisse en digestion un jour ou deux avec son précipiant. Enfin, la dissolution colorée par la chaleur, dialysée, donne de l'acide chlorhydrique à peu près exempt de fer, qui traverse le filtre, et de l'oxyde de fer soluble, qui reste dans le dialyseur."

Debray spricht die Ansicht aus, daß diese von ihm bereitete rotbraune Flüssigkeit mit dem kolloiden Eisenoxyd von Graham identisch ist.

Krecke studierte die Erscheinung viel eingehender. So hat er z. B. Beobachtungen über die Hydrolyse von Eisenchlorid in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung mitgeteilt. Mit einem Gehalt von 32 Proz. bis 2 Proz. werden sie bei 190° C resp. 87° C zersetzt unter Abscheidung eines dunklen Körpers. Von 1 Proz. und abwärts bis etwa 1/8 Proz. werden die Lösungen bei Erwärmen dunkelgefärbt. Von einem Gehalt von 1/10 Proz. an werden sie bei Temperaturen unter 12° C nur bei gleichzeitiger Insolation in Säure und kolloidem Oxyd zersetzt. Die Zersetzung ist aber keine vollständige, sondern es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem unzersetzten Chlorid und den Spaltprodukten aus.

Die Hydrolyse des Eisenchlorids und die in dieser Weise gewonnenen kolloiden Lösungen sind seit der Zeit Krecke's der Gegenstand einer großen Anzahl von Untersuchungen gewesen. In metho-

discher Hinsicht hat man jedoch nicht viel Neues hinzuzufügen gewußt. Das Verhältnis zwischen Eisen und Chlor ist von Magnier de la Source (1880), Nicolardet (1905), Malfitano (1905) u. a. unter verschiedenen Umständen bestimmt worden. Mit dem Studium des eigentlichen Hydrolysemechanismus hatten, wie schon erwähnt worden, besonders Goodwin (1896), Goodwin und Grover, Antony und Giglio (1895) sich beschäftigt.

Unter anderen Chloriden ist für die Herstellung von kolloiden Lösungen durch Hydrolyse nur noch das Zirkoniumoxychlorid von Bedeutung. Durch Dialyse von dreiprozentigen Lösungen gewöhnlichen oder basischen Zirkonoxychlorids konnte Ruer (1905) sehr homogene, sowohl im durchgehenden wie im reflektierten Licht klare Lösungen bereiten.

Dies sind die Grundzüge der geschichtlichen Entwickelung von den Hydrolysemethoden der ersten Gruppe — die schon erwähnte Methode der Zersetzung von SiS_2 ausgenommen.

Die zweite Gruppe umfaßt nur drei Methoden: die Verseifung von Ferriäthylat, Kieselsäuremethylester und Kupfersuccinimid. Die zwei ersteren sind von Grimaux (1884) gefunden, die dritte stammt von H. Ley (1905).

Spezieller Teil

Erste Klasse

Methoden, die sich auf die Hydrolyse von Metallsalzen von dem Typus Me.Ac (Me = Metallion, Ac = Acidion) beziehen

Hydrolyse von Azetaten

1. Crum's Methode zur Bereitung von kolloidem Al_2O_3 (183)

„Eine so weit verdünnte Lösung von zweifach-essigsaurer Tonerde, daß sie nicht mehr als 1 Teil Tonerde auf 200 Teile Wasser enthielt, wurde in einem verschlossenen Gefäß bis an den Hals des letzteren in siedendes Wasser eingetaucht und darin während zehn Tagen und Nächten ununterbrochen gelassen. Sie hatte nun den adstringierenden Alaungeschmack fast gänzlich verloren und dafür den nach Essigsäure angenommen. Die Flüssigkeit wurde nun in ein weites, flaches Gefäß gebracht, worin sie auf einer gleichmäßigen Tiefe von einem Viertelzoll gehalten wurde, und als sie darin so stark erhitzt wurde, daß sie lebhaft auf der ganzen Oberfläche kochte, entwich die Essigsäure in Zeit von etwa anderthalb Stunden, so daß die Flüssigkeit nicht länger auf Lackmuspapier reagierte. Bei dieser Operation darf die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Teil Tonerde auf 900 Teile Wasser enthalten, und der bei dem Verdampfen eintretende Verlust an Wasser muß stetig ersetzt werden.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist fast ebenso durchsichtig und klar, wie sie vor dem Austreiben der Säure war. Bei längerem Kochen und namentlich wenn sie konzentrierter wird, nimmt sie immer mehr eine gummiartige Konsistenz an, welche Eigenschaft ihr durch Zusatz von Essigsäure wieder teilweise genommen werden kann. Sie ist gänzlich geschmacklos.

2. Péan de Saint-Gille's Methode zur Bereitung von kolloidem Fe_2O_3 (184)

Reines Ferriazetat in wässeriger Lösung wird auf dem kochenden Wasserbade längere Zeit — etwa 24 Stunden oder mehr — erhitzt.

3. Reinitzer's Methode zur Bereitung von kolloidem Cr_2O_3 (197)

„Käufliche kristallisierte Chromsäure wurde zunächst so lange mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht mit Hilfe der Filtrierpumpe gewaschen, bis Salpetersäure und Kali vollständig entfernt waren. Durch Erhitzen bis zum Schmelzen wurde die Chromsäure von den letzten Resten der Salpetersäure befreit, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefligsäuregas in völlig neutrales Chromsulfat verwandelt

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2(SO_4)_3.$$

Es resultiert das Chromsulfat in Form einer grünen Flüssigkeit, zu der nun eine konzentrierte Bleiazetatlösung in geringem Ueberschuß hinzugefügt wird. Das Ganze muß nun mehrere Tage stehen, da sonst die Abscheidung des Bleisulfats eine höchst unvollständige ist. Nach der Ausfällung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch einen Strom von Kohlensäure, wurde die noch freie Essigsäure enthaltende Lösung eingedampft. Beim Eindampfen über Schwefelsäure und Aetzkali im Vakuum resultiert eine violettschwarze, in dünnen Schichten violettdurchsichtige, glasglänzende, spröde Masse, die sich in Wasser wieder ganz klar mit purpurvioletter Farbe löst. Wird die violette Chromlösung gekocht, so bekommt sie bei der Abkühlung einen Stich ins Grüne, was bei der Vergleichung mit der ursprünglichen Chromlösung deutlich hervortritt. Eine vollständige Umwandlung in die grüne Modifikation, wie sie bei den Salzen anorganischer Säuren schon beim Erhitzen beobachtet wird, findet nicht statt. Wird die ursprüngliche violette Lösung auf siedendem Wasserbade eingedampft, so erhält man eine smaragdgrüne, glasglänzende, in Wasser vollständig klar lösliche, spröde, amorphe Masse, die im gepulverten Zustande eine graugrüne Farbe hat. Die wässerige Lösung derselben ist rein smaragdgrün. Versetzt man sie mit einem Ueberschusse von Natriumazetatlösung und kocht, so wird die Farbe bei der Abkühlung purpurviolett. Wird diese Lösung der Dialyse unterworfen, so hinterbleibt eine violette Flüssigkeit, die nun beim Eindampfen auf siedendem Wasserbade eine violette Masse hinterläßt."

Diese violette Flüssigkeit repräsentiert also eine kolloide Lösung von Cr_2O_3 (resp. $Cr[OH]_3$). Ob auch die grünen Azetatlösungen größtenteils aus kolloidem Cr_2O_3 bestehen, ist aus dem Aufsatz von Reinitzer nicht zu ersehen.

4. Die Methode von Rosenheim und Hertzmann zur Bereitung von kolloidem ZrO_2 (223)

Eine 1 ½ prozentige Lösung von Zirkoniumazetat wird im Kühnschen Pergamentschlauch einer wöchentlichen Dialyse unterworfen. Das Wasser soll täglich erneuert werden. „Man erhielt so eine sowohl im auffallenden wie im durchfallenden Lichte absolut klare Lösung, die 0,45 Proz. ZrO_2 und sehr geringe Mengen Essigsäure enthielt. Die Lösung koagulierte beim Erhitzen auf dem Wasserbade sofort zu einer klaren, durchsichtigen Gallerte. Sie enthielt alles Zirkoniumhydroxyd in kolloider Form gelöst. Bei Zusatz von verdünnter Kaliumchloridlösung wurde beim Aufkochen das Zirkoniumchlorid quantitativ gefällt, und im Filtrat dieser Fällung war kein weiteres Zirkoniumhydroxyd durch Zusatz von Ammoniak nachweisbar."

Hydrolyse von Nitraten

5. Scheurer-Kestner's Methode zur Bereitung von kolloidem Fe_2O_3 (185)

Eine wässerige Lösung von basischem Eisennitrat wird in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt. Nach einigen Stunden hat sich die Farbe des Inhalts wesentlich verändert, von Braunrot bis Ziegelfarben. Die Lösung ist im durchfallenden Lichte klar, im reflektierten trübe.

6. Die Methode von Biltz (208)

„Die Darstellungsmethode der Kolloide ist äußerst einfach. Die Lösung der Metallnitrate wird in einen Dialysator gebracht, als welche sich die von der Firma Desaga in Heidelberg in den Handel gebrachten Kühn'schen Pergamentschläuche bestens bewährt haben, und unter dreimaligem täglichen Wechsel des Außenwassers so lange sich selbst überlassen, bis das Außenwasser keine Salpetersäurereaktion mehr zeigt. Die Vorteile der Methode beruhen einmal darin, daß es möglich ist, unmittelbar aus Salzen die Kolloide zu gewinnen, während bekanntlich bei analogen Versuchen Salz-(Chlorid-) Lösungen verwendet werden müssen, welche vorher mit dem in kolloider Form darzustellenden Hydroxyd gesättigt sind. Ferner gelingt es auf die beschriebene Weise Kolloide zu erhalten, welche bisher unzugänglich waren, so z. B. kolloides Zirkoniumhydroxyd, das, wie Lottermoser[67]) zeigte,

[67]) Lottermoser, Anorganische Kolloide (Stuttgart 1901), S. 9

weder durch Dialyse des Chlorids, noch durch Anätzung des Hydroxyds, noch schließlich durch Behandeln des aus Zirkoniumoxalat gewonnenen Oxyds erhalten werden kann. Als Nachteil der Methode ist zu bezeichnen, daß die Kolloide besonders in konzentrierten Lösungen nie absolut frei von Nitraten sind, da auch durch lange fortgesetzte Dialyse die letzten Reste Salz nicht entfernt werden können. Dies ist aber ein Nachteil, den die Methode mit jeder gemeinsam hat, welche sich auf Hydrolyse mehrwertiger Metallsalze gründet[68]."

„Chromi-, Ferri-, Aluminium- und Stanni-Hydroxydhydrosol

Eine kolloide Lösung von Chromihydroxyd wurde durch achttägige Dialyse einer ziemlich konzentrierten Lösung von käuflichem Chrominitrat in Wasser als eine dunkelgrüne, im auffallenden wie im durchfallenden Lichte klare Flüssigkeit erhalten. Die Reaktion der Lösung war neutral; ein Nitratgehalt ließ sich deutlich nachweisen. Eisenhydroxydhydrosol wurde in derselben Weise durch Dialyse einer möglichst von Säure befreiten Lösung von Eisen in Salpetersäure gewonnen. Das Hydrosol bildet eine im durchfallenden Lichte klare braunrote, im auffallenden Lichte in dicker Schicht schwach getrübte Flüssigkeit. Durch Aufkochen wird das Hydrosol nicht verändert. Stannihydroxydhydrosol bildet sich aus einer Lösung von 5 g Zinnchlorid in 50 ccm Wasser, welche durch Fällen mit der äquivalenten, in 50 ccm Wasser gelösten Menge Bleinitrat von Chlorionen möglichst befreit und auf das doppelte Volumen verdünnt war. Die unverdünnte Lösung gelatinierte im Dialysator. Die verdünnte, ziemlich stark nitrathaltige Flüssigkeit erschien im durchfallenden Lichte schwach, im auffallenden Lichte stark getrübt. Das Hydrosol enthielt eine geringe, von der Darstellung herrührende Menge Blei. Durch Erhitzen wurde das Hydrosol leicht gelatiniert. Stannonitrat, auf entsprechende Weise hergestellt, oxydierte sich während der Dialyse. Aluminiumhydroxydhydrosol kann, allerdings nur in sehr großer Verdünnung, erhalten werden, wenn man die aus 2,5 g Aluminiumchlorid erhaltene Menge von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure löst, den Ueberschuß der Säure entfernt und die auf 100 ccm verdünnte Lösung dialysiert. Die Hauptmenge des Salzes geht durch die Membran."

---

[68]) Vgl. aus der neueren Literatur besonders: Hantzsch und Desch, Ann. d. Chem. 28, 323 (1902); Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 678 (1902)

„Wismuthydroxydhydrosol

Wie allgemein bekannt ist, entsteht aus sauren Wismutnitratlösungen bei bestimmter Konzentration der Säure auch bei noch so starker Verdünnung mit Wasser kein Niederschlag eines basischen Salzes. Diese Erscheinung ist entweder darauf zurückzuführen, daß die durch die Verdünnung entstandenen basischen Nitrate als solche gelöst bleiben, oder daß durch die Hydrolyse neben Salpetersäure eine kolloid gelöste Wismuthydroxydverbindung gebildet, also ein instabiler Zustand herbeigeführt wird. Werden durch Dialyse einer derartigen Lösung die Elektrolyte entfernt, so bleibt eine Pseudolösung von Wismuthydroxyd zurück; natürlich darf diese Darstellung nicht als beweiskräftig dafür angesehen werden, daß bereits in der ursprünglichen Lösung ein Hydrosol vorhanden ist. Die Frage nach der Natur derartiger Lösungen ist demnach noch nicht völlig gelöst[69]).

Wismuthydroxydhydrosol wird durch dreitägige Dialyse einer Lösung von 3 g reinem Bismutum subnitricum des Handels in 5 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser erhalten. Die Lösung ist im durchfallenden Lichte völlig klar, im auffallenden Lichte ganz schwach opalisierend. Die Reaktion der Lösung ist neutral. 100 ccm Lösung hinterließen beim Eindampfen in einer Platinschale und gelindem Glühen 21 mg Bi_2O_3. Mit diesem geringen Prozentgehalt steht im Zusammenhange, daß die Lösung fast absolut frei von Nitraten ist. Weder durch die Ferrosulfat-Schwefelsäure-Probe noch durch Diphenylamin konnte in der Lösung die geringste Reaktion erhalten werden. Dampft man dagegen die Lösung auf dem Wasserbade in einer Glasschale zur Trockne, so erhält man eine glänzende, lackartige Haut des Kolloids; in dieser läßt sich mittels Diphenylamin noch spurenweise Salpetersäure ermitteln. Leitet man durch die Lösung des Kolloids einen Starkstrom, so scheint das Kolloid an der Kathode zu gerinnen. Gleichzeitig tritt Elektrolyse ein, und an der Elektrode wird metallisches Wismut in sehr langen, dem Strome schnell entgegenwachsenden schwarzen Fasern ausgeschieden."

„Cerihydroxydhydrosol

Unterwirft man eine Lösung von 5,5 g Ceriammoniumnitrat in 50 g Wasser einer 4—5tägigen Dialyse, so erhält man eine neutrale, im auffallenden wie im durchfallenden Lichte völlig klare, hellgelbe

---

[69]) Ueber das System Wismutoxyd, Salpetersäure und Wasser vgl. G. M. Rutten und J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 30, 356 (1902)

und wie Wasser bewegliche Flüssigkeit; mit einigen Tropfen eines Elektrolyten erstarrt die Lösung sofort zu einer Gallerte, welche so konsistent ist, daß man das Glas umkehren kann, ohne daß die Masse herausfließt. Ein Nitratgehalt kann schon mit Ferrosulfat-Schwefelsäure sehr deutlich nachgewiesen werden. Das Hydrosol ist völlig frei von Ammoniumsalzen. Bei der Dialyse ist eine beträchtliche osmotische Steighöhe im Dialysierschlauch wahrzunehmen. Dampft man das Hydrosol auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine trockene, gummiartige Masse, welche sich wieder, wenn auch nicht völlig klar, in heißem Wasser löst, demnach also im wesentlichen als festes Hydrosol des Cerihydroxyds zu bezeichnen ist. Glüht man das feste Hydrosol, so entweichen rote Dämpfe von Stickoxyden, und es bleibt als Rückstand Cerioxyd. 25 ccm des Hydrosols lieferten 0,209 g CeO_2. Das Hydrosol läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aufkochen; durch einen Starkstrom (110 Volt) wird unter Aufschäumen das Hydrosol feinflockig gefällt.

Thoriumhydroxydhydrosol

Eine Lösung von 7 g reinstem Thoriumnitrat in 50 ccm Wasser lieferte nach 5tägiger Dialyse ein wasserhelles, völlig klares Hydrosol von Thoriumhydroxyd. Während der Dialyse war im Schlauche nur geringe osmotische Steighöhe zu beobachten. Die Reaktion der Lösung ist neutral; mit Ferrosulfat-Schwefelsäure ließ sich noch deutlich ein Nitratgehalt feststellen. Eine Gehaltsbestimmung ergab, daß in 100 ccm Lösung 0,132 g Thoriumoxyd enthalten sind. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gummiartig glänzende Masse, die sich nicht wieder in Wasser löst. Gegen Aufkochen ist das Kolloid beständig.

Kolloides Thorium-Oxyd oder -Hydroxyd ist bereits in anderer Modifikation von Cleve[70]) erhalten worden, als er das durch Glühen des Oxalats gewonnene Thoriumoxyd mit Wasser behandelte.

Zirkoniumhydroxydhydrosol

8,5 g Zirkoniumnitrat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung dialysiert. Nach 5 Tagen erwies sich das Außenwasser völlig salpetersäurefrei. Während der Dialyse zeigte sich eine Steighöhe von mehreren Zentimetern in dem Dialysator. Das Kolloid bildet eine im

---

[70]) Jahresberichte 1874, 161

auffallenden Lichte trübe, im durchfallenden Lichte klare Flüssigkeit. Mit dem Ferrosulfat-Schwefelsäure-Reagens ließ sich deutlich ein Nitratgehalt konstatieren. Die Reaktion ist schwach sauer. Dieser Umstand wurde bei jeder Darstellung des Kolloids beobachtet. Die Beobachtung ist insofern auffallend, als durch diese Reaktion die Anwesenheit eines Elektrolyten erwiesen wird, der durch Dialyse nicht zu entfernen ist, und scheint, obwohl sie nicht ohne weitere Beispiele dasteht, noch nicht weitgehendere Beachtung gefunden zu haben. Schon Graham[71]) hat beobachtet, daß Aluminiumhydroxyd als Hydrosol unter Umständen schwach alkalisch reagiert. In jüngster Zeit machten Hantzsch und Desch[72]) auf die saure Reaktion von gewissen Ferrioxychloridhydrosolen aufmerksam.

Eine Gehaltsbestimmung des Zirkoniumhydroxydhydrosols ergab auf 100 ccm Lösung 1,984 g Zirkoniumoxyd. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade blieben als Rückstand gummiartige, durchsichtige und glänzende Massen, die sich nicht wieder in Wasser lösten und beim längeren Trocknen zu einem weißen Pulver zerfielen. Gegen Aufkochen ist die Lösung des Kolloids beständig."

7. Arthur Müller's Methode zur Bereitung von kolloidem ZrO_2 (225)

30 g Zirkoniumnitrat wird in 500 ccm Wasser gelöst und am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird neuerlich in 500 ccm Wasser aufgelöst und von neuem wie oben behandelt. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt. Die schließlich zurückbleibende Substanz zeigt nicht nur äußerlich das Aussehen von Gummi oder hellem Dextrin, sondern quillt mit wenig Wasser in ganz gleicher Weise wie diese organischen Kolloide auf und löst sich zu einer äußerst viskosen, klebrigen Masse, welche beim Verdünnen mit Wasser sich zu einer stark opalisierenden Flüssigkeit verteilt.

Hydrolyse von Chloriden

8. Die Methode von Debray zur Bereitung von kolloidem Fe_2O_3 (190)

Eine Lösung von neutralem Eisenchlorid, in einer solchen Verdünnung, daß seine Farbe kaum mehr bemerkbar ist, wird erwärmt. Von 27° an beginnt die Flüssigkeit sich zu färben, indem das Eisen in kolloide Lösung übergeht.

---

[71]) Graham, Ann. d. Chem. **121**, 43 (1862)

[72]) Hantzsch und Desch, Ann. d. Chem. **323**, 30 (1902)

Kreke (191) hat genaue Beobachtungen über diese Methode mitgeteilt. Besonders sei auf folgende Aeußerungen hingewiesen.

„Die Temperatur, wobei sich das lösliche Eisenoxyd bildet, ist sehr verschieden. Bei stärkeren Lösungen (von 32 bis 8 Proz.) liegt sie über der Siedewärme, während bei sehr schwachen Lösungen (1/8 und 1/16 Proz.) die gewöhnliche Lufttemperatur dazu ausreicht.

Daß wirklich Lösungen von Eisenchlorid durch bloße Erwärmung in kolloides Eisenoxyd und Salzsäure getrennt werden, erhellt aus dem folgenden überraschenden Versuch, welcher sich auch für Vorlesungen eignet.

Man bringt in einem Glaskolben ungefähr ein Liter destilliertes Wasser zum Kochen und läßt während des Siedens einige Kubikzentimeter einer Lösung von 32 prozentigem Eisenchlorid eintröpfeln. Schon der erste Tropfen färbt das Wasser deutlich braunrot und bei Zusatz von mehr Eisenchlorid nimmt die Flüssigkeit die dunkelrote Farbe des löslichen Eisenoxyds an. Läßt man nun die Flüssigkeit sich abkühlen, so behält sie ihre dunkle Farbe und zeigt fast alle Eigenschaften des kolloiden Eisenoxyds: sie wird durch Lösungen der neutralen Salze der Alkalien und durch starke Mineralsäuren koaguliert. Letztere lösen, wenn sie im Ueberschuß zugesetzt werden, das Koagulum wieder auf; sie koaguliert nicht durch Zusatz von Alkohol, Zuckerlösung, Weinsäure und Essigsäure."

„Durch Dialyse kann man die überschüssige Salzsäure aus der durch Kochen erhaltenen Lösung des Eisenoxyds entfernen. Eine Lösung, durch Eintröpfeln von Eisenchlorid in siedendes Wasser erhalten, wurde in einen Dialysator gebracht; 10 ccm dieser Lösung enthielten:

$$Cl = 0{,}0461 \text{ g} \quad Fe = 0{,}0297 \text{ g}.$$

Die prozentische Zusammensetzung war also:

		Fe_2Cl_6 berechnet:	
Fe =	39,2	Fe =	34,5
Cl =	60,8	Cl =	65,5
	100,0		100,0

Bei dem Uebergange in kolloides Eisenoxyd waren also aus 10 ccm 0,0104 g Chlor als Salzsäure frei geworden.

Dieselbe Menge von 10 ccm enthielt bei der Dialyse:

	Nach 1 Tage	Nach 2 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 6 Tagen
Fe =	0,0274 g	0,0269 g	0,0265 g	0,0258 g
Cl =	0,0089 „	0,0051 „	0,0036 „	0,0017 „

oder

Fe =	75,5 Proz.	84,1 Proz.	88,4 Proz.	93,6 Proz.
Cl =	24,5 „	15,9 „	11,6 „	6,4 „
	100,0 Proz.	100,0 Proz.	100,0 Proz.	100,0 Proz.

Am siebenten Tage war die Flüssigkeit in dem Dialysator koaguliert.

Die dunkelrote Flüssigkeit, durch Eintröpfeln von Eisenchlorid in siedendes Wasser erhalten, kann später noch das $2^1/_2$fache ihres Gehaltes an Eisenhydroxyd aufnehmen. 10 ccm einer solchen Lösung enthielten 0,0480 g Eisen, während dieselbe Lösung, nachdem sie einige Tage mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Berührung gewesen war, enthielt:

Fe =	0,1247 g	oder	Fe =	92,8 Proz.
Cl =	0,0097 „		Cl =	7,2 „
	0,1344 g			100,0 Proz.

Sie koagulierte gleichfalls mit neutralen Alkalisalzen.

Bei Lösungen, welche weniger als 1 Proz. Eisenchlorid enthalten, ist die zweite Periode der Dissoziation bezeichnet durch die Bildung des schwerlöslichen Eisenoxyds von Péan-Saint-Gilles, welches in der Salzsäure sich zu einer Flüssigkeit löst, die bei durchfallendem Lichte trübe erscheint.

Läßt man auf die oben beschriebene Weise Eisenchlorid in siedendes Wasser tropfen, so bildet sich nach einstündigem Kochen dieselbe Modifikation des Eisenoxyds, während Salzsäure frei wird. Anfangs bleibt es in der Säure gelöst, doch nach längerem Sieden genügt dazu die Salzsäure nicht mehr, und das Eisenoxyd fällt als orangefarbenes Pulver nieder. Nachdem es bei 100° getrocknet war, enthielt es 2,1 Proz. Wasser, also etwas weniger als das von Péan, das nach längerem Sieden immer noch 3,5 Proz. Wasser enthielt. Diese Abscheidung von Eisenoxyd von Péan bildet die dritte und letzte Dissoziationsperiode, welche alle Lösungen von weniger als 1 Proz. Gehalt durchlaufen.

Bei Lösungen von mehr als 1 Proz. Gehalt findet, wie schon oben erwähnt ist, Bildung von löslichem Eisenoxyd und Salzsäure statt; das Eisenchlorid bildet sich aber aufs neue mehr oder weniger schnell, wenn die Erhitzung weder zu stark gewesen ist, noch zu lange gedauert hat. War letzteres der Fall, so bildet sich erst ein gelbes, in Wasser unlösliches Oxychlorid, das bei fortgesetzter Erhitzung in eine kompakte, schwarze Masse von wasserfreiem Eisenoxyd übergeht.

Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Veränderungen, welche Lösungen von Eisenchlorid beim Erhitzen erleiden, mit Angabe der Temperatur, wobei diese stattfinden:

Konzentration in Proz.	Bildung von Fe_2O_3 von Graham		Abscheidg. von F_2O_3 von Péan	Bildung von Oxychlorid	Bildung von kompaktem Fe_2O_3
32	100—130°	Geht bei Abkühlung wieder in Fe_2Cl_6 über	—	Ueber 100°	140°
16	100—120°		—	„ 100°	120°
8	100—110°		—	„ 100°	110°
4	90—100°		—	90°	?
2	87°		—	87°	?
1	83°	Bleibt bei Abkühlung dissoziiert	100—130°	—	—
1/2	75°		100—130°	—	—
1/4	64°		100—130°	—	—
1/8	54°		100—130°	—	—
1/16	36°		100—130°	—	—

Um die Eisenchloridlösungen ohne Wasserverlust erwärmen zu können und zugleich imstande zu sein, einen Teil derselben in einem bestimmten Augenblicke zu untersuchen, benutzte ich folgenden Apparat. Die Flüssigkeit war in einer Kochflasche enthalten, welche mittels eines Korkes mit drei Durchbohrungen geschlossen war; durch die mittlere tauchte ein Thermometer bis in die Flüssigkeit, durch die zweite reichte ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr bis nahe auf den Boden; durch die dritte endlich ging ein kurzes Glasrohr bis ein wenig unter den Kork. Auf diese Röhre wurde ein Kautschukrohr mit Quetschhahn geschoben, womit ein zweites Glasrohr verbunden war. Wurde der Quetschhahn geöffnet und durch das Glasrohr geblasen, so wurde der Heber in Wirkung gesetzt und die Flüssigkeit in einem Becherglase aufgesammelt. War auf diese Weise eine genügende Menge aufgefangen, so konnte der Heber durch Saugen wieder außer Tätigkeit gesetzt werden. Die Kochflasche stand auf einem Sandbad und konnte mittelst einer darunter gestellten Gaslampe erwärmt werden.

Wünschte man dagegen die Kochflasche während vieler Stunden einer konstanten Temperatur auszusetzen, so wurde sie mittelst eines Ringes mit drei Kupferdrähten in ein Becherglas aufgehängt, welches, mit Wasser gefüllt, auf ein Sandbad gestellt war und durch einen Gasbrenner erhitzt werden konnte. Um die Temperatur während des Versuchs konstant zu erhalten, tauchte in das Wasser ein Quecksilber-

Regulator von der von Mendelsohn[73]) beschriebenen Einrichtung. Hierdurch wurde die Temperatur bis auf einen halben Grad konstant erhalten. Um das Wasser in dem Becherglase soviel wie nötig auf konstantem Niveau zu erhalten, wurde dasselbe mittelst eines Hebers mit einem großen Gefäße mit kaltem Wasser in Verbindung gesetzt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Eisenchloridlösung 1 Proz.

Um derselben in gleichen Zeiträumen soviel wie möglich gleiche Wärmequantitäten zuzuführen, wurde die Flamme unter dem Sandbade so geregelt, daß die Temperatur je 5 Minuten um 5 Grade stieg. Schon bei 68° fing die Lösung an sich dunkelrot zu färben und erschien im durchgelassenen Lichte hell, im auffallenden Lichte dagegen trübe. Früher (S. 271) wurde 83° als Zersetzungstemperatur angegeben; dieser Unterschied erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß die Flüssigkeit damals schneller erwärmt war. Teile der Flüssigkeit mit wenig Chlornatriumlösung gaben folgende Resultate:

Temperatur	75	80	85	90	95	100°
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,0051	0,0202	0,0531	0,0513	0,0890	0,1246
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,1841	0,1436	0,1563	0,0766	0,1032	0,1263
Proz. zersetzt	2,7	12,3	25,4	39,8	46,3	49,9

Bei 100° ist also die Zersetzung erst halb vollendet. Graphisch läßt sich die Dissoziation dieser Eisenchloridlösung durch eine Kurve darstellen, welche S-förmig gebogen ist und übereinstimmt mit der von Playfair und Wanklyn[74]) und von Deville und Troost[75]) für Untersalpetersäure gefundenen.

Wird die Lösung während längerer Zeit auf einer Temperatur von 75° gehalten, so steigt die Zersetzung beträchtlich, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Nach	1 Stunde	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1623	0,1273	0,1271	0,0685
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,2821	0,1760	0,1746	0,0873
Proz. zersetzt	36,5	41,9	42,1	43,8

[73]) Haaxmann, Tydschrift voor Pharmacie 1870, S. 1
[74]) Phil. Mag. (4) 21, 398
[75]) Compt. rend. 64, 237. Vgl. Naumann, Thermochemie, S. 62

Nach	6 Stdn.	8 Stdn.	10 Stdn.	12 Stdn.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1610	0,1098	0,1654	0,0433
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,2040	0,1326	0,1955	0,0524
Proz. zersetzt	44,1	45,3	45,8	45,3

Man sieht hieraus, daß zu Anfang der Erwärmung das Quantum des zersetzten Eisenchlorids schnell zunimmt, um später weniger zuzunehmen und nach ungefähr 10 Stunden konstant zu bleiben. Wurde die Lösung auf 100° erhitzt, so lieferte sie folgende Resultate:

Nach	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1522	0,1623	0,1056	0,0820
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,0924	0,0870	0,0516	0,0373
Proz. zersetzt	62,2	65,1	67,2	68,8

Nach	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,0724	0,0785	0,1206	0,0885
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,0308	0,0326	0,0490	0,0373
Proz. zersetzt	70,1	70,6	71,1	70,4

Die graphische Darstellung beider Kurven zeigt, daß sie, von einem Punkte ausgehend, anfangs divergieren, um später ungefähr parallel zu werden.

Eisenchloridlösung ½ Proz.

Diese wurde, wie oben angegeben, so erhitzt, daß die Temperatur von 5 zu 5 Minuten um 5 Grade stieg. Bei 61° zeigten sich die ersten Spuren der Dissoziation, und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Sie lieferte folgende Resultate:

Temperatur (in °)	65	70	75	80
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,0537	0,1054	0,1111	0,1279
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,1614	0,2081	0,1567	0,1310
Proz. zersetzt	24,9	33,6	41,5	49,0

Temperatur (in °)	85	90	95	100
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1544	0,1457	0,1441	0,3371
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,1302	0,0973	0,0788	0,1457
Proz. zersetzt	54,2	59,9	64,6	69,8

Bei 100° ist die Zersetzung also bis 7/16 fortgeschritten. Die graphische Darstellung dieser Kurve liefert im Gegensatze zu der früheren einen Zweig einer Parabel.

Wird die Lösung einer Temperatur von 80° ausgesetzt, so liefert sie folgende Resultate:

Nach	1/4 St.	1/2 St.	1 St.	2 St.	3 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1013	0,1015	0,1025	0,1022	0,1274
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,1490	0,1265	0,1064	0,0915	0,1069
Proz. zersetzt	40,4	44,5	49,1	52,2	54,4

Nach	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1443	0,1277	0,1475	0,1049	0,1245
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,1172	0,0942	0,1024	0,0692	0,0802
Proz. zersetzt	55,2	58,0	59,0	60,2	60,8

Bei längerer Erwärmung vermehrt sich das Quantum des zersetzten Eisenchlorids nicht merkbar. Nach 24 Stunden war dies 60,5 Proz. und nach 48 Stunden 61,0 Proz.

Wird die Lösung einer Temperatur von 80° ausgesetzt, so liefert sie folgende Resultate:

Nach	1/4 St.	1/2 St.	1 St.	2 St.	3 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,0891	0,0996	0,1088	0,1034	0,1370
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,0875	0,0858	0,0855	0,0715	0,0799
Proz. zersetzt	50,4	53,7	56,0	59,1	63,2

Nach	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1269	0,1461	0,1385	0,1800	0,2542
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,0635	0,0658	0,0526	0,0672	0,0909
Proz. zersetzt	66,6	69,0	71,4	72,8	73,6

Bei der Siedehitze lieferte sie folgende Resultate:

Nach	1/4 St.	1/2 St.	1 St.	2 St.	3 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,0846	0,1033	0,1026	0,1285	0,1127
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,0574	0,0569	0,0431	0,0507	0,0428
Proz. zersetzt	59,6	64,4	68,1	71,7	72,5

Nach	4 St.	6 St.	8 St.	10 St.	12 St.
Kolloides Eisenoxyd (g)	0,1229	0,1305	0,1373	0,1213	0,3456
Fe_2O_3 von unverändertem Fe_2Cl_6 (g)	0,0390	0,0316	0,0297	0,0243	0,0634
Proz. zersetzt	76,5	80,5	82,2	83,3	84,5

Die Kurven, welche graphisch die Zersetzung für Temperaturen von 65°, 80° und 100° darstellen, divergieren anfangs, um später ungefähr parallel zu laufen."

9. Die Methode von Ruer zur Herstellung von kolloidem ZrO_2 (218)

„Eine wässerige Lösung von Zirkonoxychlorid erleidet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Veränderung durch Hydrolyse. Das läßt sich leicht durch Leitfähigkeitsbestimmungen beweisen, wie sie in Tabelle 32 für eine 1/4-n. Lösung von Zirkonoxychlorid (= 20,07 g $ZrOCl_2 + 8$ aq im Liter) zusammengestellt sind.

Spezifisches Leitvermögen einer 1/4 n.-Lösung des Zirkonoxychlorids $ZrOCl_2 + 8$ aq bei 18°.

Tabelle 32

5 Minuten nach der Auflösung	1469×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
10 „ „ „ „	1556×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
1 Stunde „ „ „	1867×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
3 1/2 „ „ „ „	1965×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
5 „ „ „ „	1980×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
6 „ „ „ „	1984×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
24 „ „ „ „	2024×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
48 „ „ „ „	2071×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
72 „ „ „ „	2104×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
7 Tage „ „ „	2107×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
Nach dem Aufkochen	2777×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
48 Stunden später	2729×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}
72 „ „	2722×10^{-5} Ohm^{-1} ccm^{-1}

Man ersieht, wie besonders in den ersten Minuten nach der Auflösung sich das Leitvermögen schnell ändert, und zwar nimmt es zu, was sich nur durch die Bildung der ein hohes spezifisches Leitvermögen besitzenden Salzsäure deuten läßt. Nach Verlauf einer Stunde etwa geht die Zunahme des Leitvermögens nur noch langsam vor sich, nach 3 Tagen ist es so gut wie konstant geworden. Durch kurzes

Erhitzen auf 100° findet wiederum eine Vergrößerung des Leitvermögens statt, und dasselbe nimmt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn überhaupt, jedenfalls nur außerordentlich langsam wieder ab."

„Erhitzt man die 1/1 n. Zirkonoxychloridlösung kurze Zeit auf 100°, so findet gleichzeitig mit der oben erwähnten weiteren Zunahme des Leitvermögens eine noch stärkere Veränderung ihres analytischen Verhaltens statt. Nach dem Abkühlen hat man dann eine Lösung, welche Reaktionen gibt, die ganz verschieden von den normalen Reaktionen der Zirkonsalze sind. So gibt sie mit Natriumsulfat und Ammoniumsulfat dicke Niederschläge, welche in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind. In unseren Lehr- und Handbüchern findet man die Angabe, daß Zirkonlösungen mit Natriumsulfat keine, mit Ammoniumsulfat zuweilen eine Fällung geben. Wir erkennen jetzt, daß dieses unregelmäßige Verhalten der Zirkonsalzlösungen jedenfalls in der Vorgeschichte der Lösung, nämlich ob dieselbe erhitzt war oder nicht, ihren Grund haben muß. Dazu kann noch ein verschiedener Säuregehalt in Betracht kommen, denn überschüssige Säure erschwert oder verhindert je nach ihrer Menge die obige Veränderung der Zirkonoxychloridlösungen."

Die so erhaltene Flüssigkeit enthält das Zirkon größtenteils als kolloides ZrO_2. Sie kann durch Dialyse gereinigt werden.

Zweite Klasse

Methoden, die sich auf die Saponifikation (Hydrolyse) von Verbindungen beziehen, die nicht von gewöhnlichem Salztypus Me . Ae sind

10. Zersetzung von SiS_2 durch Wasser (Berzelius 180, Frémy 182)

Berzelius lehrt, daß man b-Kieselsäure (kolloide Kieselsäure) in ihrem reinsten Zustande durch Oxydation von Schwefelkiesel auf Kosten des Wassers erhält; „es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und die b-Kieselsäure löst sich im Wasser auf. In konzentriertem Zustand gerinnt die Lösung bald zu einer gallertartigen Masse".

Frémy hat nur wenig neues hinzuzufügen.

„Wenn der Schwefelkiesel sehr rein ist und mit Wasser in Berührung gebracht wird, entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Die gebildete Kieselsäure bleibt im Wasser vollkommen aufgelöst.

Dies „eau siliceuse" zeigt bisweilen eine große Stabilität; man kann dasselbe, wenn es verdünnt ist, während mehrerer Monate auf-

bewahren, ohne irgendwelche Abscheidung von Kieselsäure; es wird aber gallertartig und läßt die Kieselsäure fallen, sobald es konzentriert, gekocht oder mit Alkalisalzen versetzt wird."

11. Verseifung von Ferriäthylat (Grimaux 198)

Wenn ein Molekül Eisenchlorid, in absolutem Alkohol gelöst, mit sechs Molekülen Natriumäthylat in Reaktion gebracht wird, so bildet sich eine Fällung von Natriumchlorid und die Flüssigkeit nimmt eine sehr dunkle braunrote Farbe an. Sämtliches Eisen bleibt in Form von Ferriäthylat im Alkohol gelöst.

Wird diese alkoholische Lösung des Ferriäthylats in viel Wasser gegossen, so wird eine klare Flüssigkeit erhalten, welche die charakteristischen Eigenschaften der kolloiden Eisenhydratlösungen Graham's besitzen.

„Sie koaguliert spontan nach Verlauf einer längeren oder kürzeren Zeit und rasch durch Einwirkung von Wärme; sie wird auch durch Zusatz verschiedener Körper ausgefällt, wie: Kohlensäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Kaliumnitrat, -chlorid, -bromid und -Ferrocyanid, Natriumchlorid, Bariumchlorid, Barytwasser, Natriumkarbonat; Flußwasser bewirkt gleichfalls Koagulation. Die Lösung wird nicht getrübt durch Zufügung von Essigsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak. Schwefelwasserstoff gibt einen schwarzen Niederschlag."

12. Verseifung von Kieselsäuremethylester (Grimaux 199)

Nach dieser Methode wird ein Hydrosol der Kieselsäure von großer Reinheit gewonnen.

Man erhitzt eine Lösung von 8 g Kieselsäuremethylester in 200 g Wasser unter Rückfluß und konzentriert das Reaktionsgemisch zu drei Viertel, um den gebildeten Methylalkohol zu entfernen.

Die so gewonnene Lösung, welche 2,26 Proz. SiO_2 enthält, ist sehr stabil und wird weder von Kohlensäure, noch durch Hitze oder Kälte koaguliert. Von Natriumchlorid und von Natriumsulfat wird sie aber gefällt. Das Hydrosol koaguliert auch spontan im Laufe der Zeit; nach fünf Wochen ist diese Selbstkoagulation beendigt.

13. Verseifung von Kupfersuccinimid (Ley 219)

„12 g reduziertes Kupferpulver wurden bei gelinder Wärme (etwa 50°) mit Essigsäure behandelt, um Spuren des Oxyds zu entfernen, und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von

0,4 g Merkuriazetat versetzt, wodurch das sich ausscheidende Quecksilber eine teilweise Amalgamation des Kupferpulvers bewirkt. Der so erhaltene braunrote Schlamm wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und in einem Stöpselglase mit einer Suspension von 15 g Quecksilber-Succinimid in 40 ccm Wasser ca. 20—25 Minuten geschüttelt. Nach dieser Zeit ist in der Lösung nur noch sehr wenig Quecksilber nachzuweisen. Dieselbe wird jetzt filtriert und in einer möglichst flachen Schale im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach etwa zwei Stunden hat sich der größte Teil des Salzes in analysenreinem Zustande ausgeschieden.

Die neue Verbindung bildet kornblumenblaue Blättchen und Nädelchen. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich das Salz bei etwa 120° grün und schmilzt unter Wasserverlust zwischen 160° und 165° zu einer Flüssigkeit, die sich beim höheren Erhitzen unter Blasenbildung zersetzt. Nach der Analyse enthält das Salz 6 Moleküle Kristallwasser, von denen etwa 5/6 nach längerem Stehen über Phosphorpentoxyd entweichen.

0,3111 g Sbst.: 0,0661 g CuO. — 0,6596 g Sbst. (anderes Präparat): 0,1436 g CuO und 0,1566 g H_2O (nach 8 tägigem Stehen über P_2O_5). Cu $(NC_4O_2H_4)_2 + 6\ H_2O$. Ber. Cu 17,30. Gef. Cu 16,99, 17,40.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral, sind blaugrün gefärbt und geben mit Natronlauge und Ammoniak die charakteristischen Reaktionen des Kupferions. Die elektrolytische Dissoziation des Salzes ist nur gering, wie aus folgender Leitfähigkeitsmessung hervorgeht:

Aequiv. Leitfähigkeit des Kupfer-Succinimids bei 25° ($Ohm^{-1}\ ccm^{-1}$)

v	Λ
92	0,94
184	1,10
368	1,60

Danach ist die Leitfähigkeit etwas größer als die des Kupfersalzes des Glykokolls[77]), einer gleichfalls sehr schwachen Säure.

Auffällig sind die mit der Hydrolyse des Salzes verknüpften Erscheinungen: Läßt man die wässerige Lösung der Kupferverbindung einige Tage stehen, so färbt sich diese zunächst dunkelgrün und darauf gelbbraun bis braun. Dieselbe Farbenveränderung kann man in kurzer Zeit durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit hervorrufen. Eine 0,1 g Salz in 50 ccm enthaltende Lösung wurde etwa 20 Minuten lang

77) H. Ley, Zeitschr. für Elektrochem. 10, 954 (1904)

auf 70° erwärmt, nach dieser Zeit ist dieselbe, ohne daß die geringste Ausscheidung oder Trübung zu bemerken ist, tief dunkelbraun geworden und zeigte auch nach mehrwöchentlichem Stehen keine sichtbare Veränderung. Auch kurzes Erhitzen bis zum Sieden verträgt die Lösung, ohne daß Ausscheidung eintritt. Die mikroskopische Untersuchung der Lösung ergab, daß auch bei ca. 1200 fach lin. Vergrößerung keinerlei Anzeichen für eine Inhomogenität vorhanden waren. Durch Zusatz von Elektrolyten, wie den Chloriden und Nitraten des Kaliums, Bariums usw., tritt je nach der Konzentration des Zusatzes mehr oder weniger rasch Ausflockung von braunem, hydratischem Kupferoxyd ein, das man so in sehr fein zerteilter, schwer filtrierbarer Form, also wohl als Hydrogel, gewinnt.

Das Fortschreiten der Hydrolyse mit der Zeit läßt sich bei diesem Salz sehr gut kryoskopisch verfolgen. Zu diesen Versuchen diente eine Lösung von 0,9668 g Kupfersuccinimid in 100 ccm Wasser, die Gefrierpunkterniedrigung wurde zu $\Delta_1 = 0{,}063^0$ gefunden. Nach 12 Minuten langem Erwärmen auf 70° war der Wert $\Delta_2 = 0{,}08^0$, eine 30 Minuten erwärmte Lösung gab $\Delta_3 = 0{,}103^0$ (ca.).

Aus Δ_1 berechnet sich die molekulare Gefrierpunkterniedrigung 24; da elektrolytische Dissoziation in größerem Masse ausgeschlossen ist, kann der hohe Wert nur so gedeutet werden, daß unter den Versuchsbedingungen schon eine teilweise Spaltung in Säure und basisches Salz stattgefunden hat. Nach ½ stündigem Erwärmen scheint die hydrolytische Dissoziation vollständig verlaufen zu sein, denn bei weiterem Erhitzen war keine Vertiefung des braunen Farbentons zu erkennen. Unter der Annahme einer glatten Spaltung in Säure und Base, welch letztere als Kolloid nur eine äußerst geringe Depression erzeugen wird, folgt $\Delta_3 = 0{,}099^0$. Auch hier übertrifft der beobachtete den unter den gemachten Annahmen berechneten Wert. Die Abweichung rührt wohl daher, daß das Succinimid unter den Versuchsbedingungen geringe Zersetzung erlitten hat, bei der sich Elektrolyte (Succinaminsäure, bernsteinsaures Ammonium) gebildet hatten.

Die braunen Lösungen enthalten demnach das Kupferoxyd in kolloidem Zustande im wesentlichen neben unverändertem Succinimid, das sich, wie besonders angestellte Versuche ergaben, weitgehend durch Dialyse entfernen läßt."

Tabellen

Erste Klasse

Natur der dispersen Phase	Ausgangsmaterial	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Wismutoxyd	Wismutnitrat	Biltz 1902 208	266	Dialyse bei Zimmertemperatur
Bleisuperoxyd	Kaliumplumbat	Bellucci u. Parravano 1907 222		„ „ „
Stannioxyd	Stanninitrat	Biltz 1902 208	265	„ „ „
Zirkondioxyd	Zirkonazetat	Rosenheim u. Hertzmann 1907 223	264	„ „ „
„	Zirkonnitrat	Biltz 1902 208	267	„ „ „
„	„	Müller 1907 225	268	Eindampfen auf dem Wasserbade
„	Zirkonoxychlorid	Ruer 1905 218	275	Erhitzen von wässerigen Lösungen
Thoriumdioxyd	Thornitrat	Biltz 1902 208	267	Dialyse bei Zimmertemperatur
Cerdioxyd	Ceriammoniumnitrat	Biltz 1902 208	266	„ „ „
Aluminiumoxyd	Aluminiumazetat	Gay-Lussac 1810 179		Erhitzen von wässerigen Lösungen
„	„	Crum 1854 183	262	Erhitzen auf dem Wasserbade
„	„	Reinitzer 1883 197		Eindampfen auf dem Wasserbade
„	Aluminiumnitrat	Biltz 1902 208	265	Dialyse bei Zimmertemperatur
Eisenoxyd	Ferriazetat	Péan de Saint-Gilles 1855 184	263	Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 100°
„	„	Reinitzer 1883 197		
„	Ferriazetat mit Salizylsäure	Oechsner de Conick 1907 226		
„	Ferrinitrat	Scheurer-Kestner 1859 185	264	
	„	Antony u. Giglio 1896 203		
	„	Biltz 1902 208	265	Dialyse bei Zimmertemperatur

Eisenoxyd	Ferrichlorid	Debray 1869	190	268	Erwärmung
"	"	Krecke 1871	191	269	"
"	"	Magnier de la Source 1880	196		
"	"	Antony u. Giglio 1895	202		
"	"	Goodwin 1896	204		"
"	"	Nicolardot 1905	215		
"	"	Malfitano 1905	216		
"	"	Malfitano 1905	217		
"	"	Malfitano u. Michel 1907	224		
"	Ferrisulfat	Reinitzer 1883	197		
Chromoxyd	Chromiazetat	" 1883	197	263	Dialyse bei Zimmertemperatur nach vorherigem Erhitzen
"	Chrominitrat	Biltz 1902	208	265	Dialyse bei Zimmertemperatur
"	"	Antony u. Paoli 1902	210		

Zweite Klasse

Kupferoxyd	Kupfersuccinimid	Ley 1905	219	277	Zersetzung mit Wasser bei Zimmertemperatur
Eisenoxyd	Ferriäthylat	Grimaux 1884	198	277	do.
Siliciumdioxyd	Siliziumdisulfid	Berzelius 1833	180	276	do.
"	"	Frémy 1853	182	276	do.
"	Kieselsäuremethylester	Grimaux 1884	199	277	Erhitzen mit Wasser

Sonstige Kondensationsmethoden

Literatur-Verzeichnis

227. Heyer, Verhältnis der flüchtigen Schwefelleber mit den Metallauflösungen. — Crell's chem. Ann. 1785 II, 227—232, 321—326 (1785)
228. Heyer, Verhältnis der gemeinen Schwefelleber mit den Metallauflösungen. — Crell's chem. Ann. 1785 II, 493—499 (1785)
229. Berzelius, J. J., Kolloider Tonerde. Lärobok i Kemien, 1sta upplagan, del I. Stockholm 1808. S. 282, 291
230. Pfaff, C. H., Ueber das sogenannte färbende Wesen des Ostseewassers und des Meerwassers überhaupt und die wahre Ursache der Farbenveränderung, welche die Dämpfe derselben in einigen Metallauflösungen hervorbringen, nebst einigen Bemerkungen über das Leuchten des Meeres. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 52, 311 (1828)
231. Berzelius, J. J., Kolloides Schwefelarsen. — Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., 8, 65 (Dresden u. Leipzig 1834)
232. Berzelius, J. J., Kolloides Schwefelosmium. — Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., 8, 202—210 (Dresden u. Leipzig 1834)
233. Boettger, R., Neues Verfahren, aus den Chloriden des Platins und Iridiums mittelst flüssigen Schwefelkohlenstoffs, Schwefelplatin und Schwefeliridium darzustellen. — Journ. f. pr. Chem. 3, 267 (1834)
234. Berzelius, J. J., Kolloides Chlorsilber. — Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., 4, 624 (Dresden u. Leipzig 1835)
235. Hünefeld, Ueber ein Schwefelblei-Chlorblei. — Journ. f. pr. Chem. 7, 27 (1836)
236. Hering, E., Ueber das Verhalten der schwefligen Säure gegen Zinnchlorür. — Ann. d. Pharm. 29, 90 (1839)
237. Himly, C., Vorläufige Notiz einer neuen Methode, die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefel-Metalle abzuscheiden und voneinander zu trennen. Ann. d. Pharm. 43, 150 (1842)
238. Berzelius, J. J., Kolloides Schwefelarsen. — Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., 2, 269 (Dresden u. Leipzig 1844)
239. Bensch, A., Notiz über basisch chromsaure Salze. — Ann. d. Phys. u. Chem. (2) 55, 97 (1842)
240. Skey, W., On the application of iodine and bromine for the detection of gold when in minute quantities. — Chem. News 22, 245—246 (1870)

241. Graham, Th., Liquid Diffusion applied to Analysis. — Phil. Trans. 151, 183—224 (1861). C. r. de l'Acad. des Sciences 59, 174—182 (1864). Ann. de Chim. et de Phys. (4) 3, 127 (1864)
242. Schulze, H., Schwefelarsen in wässeriger Lösung. — Journ. f. pr. Chem. (2) 25, 431—452 (1882)
243. Schulze, H., Antimontrisulfid in wässeriger Lösung. — Journ. f. pr. Chem. (2) 27, 320—322 (1883)
244. Wright, L. T., Some Notes on Hydrated Ferric oxid and its Behaviour with Hydrogen sulphide. — Journ. chem. soc. 43, 156—163 (1883). Chem. News 47, 70 (1883)
245. Hoffmann, L., u. Krüß, G., Ueber die Sulfide des Goldes, I. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 2369—2376 (1887)
246. Winssinger, C., Recherches sur l'état colloïdal. — Bull. Acad. roy. Belg. (3) 15, 390—406 (1888). Bull. Soc. chim. de Paris (2) 49, 452—457 (1888)
247. Ljubavin, N. N., Ueber das Gefrieren einiger kolloider Lösungen. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21 I, 397—407. Chem. Centr.-Blatt (4) 2, 515 (1890 : I)
248. Schneider, E. A., Ueber kolloide Sulfide des Goldes. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2241—2247 (1891)
249. Linder, S. E., and Picton, H., Some Metallic Hydrosulphides. — Journ. chem. soc. 61, 114—136 (1892). Chem. News 65, 46 (1892)
250. Picton, H., The Physical Constitution of some sulphide solutions. — Journ. chem. soc. 61, 137—147 (1892). Chem. News 65, 46—47 (1892)
251. Picton, H., and Linder, S. E., Solution and Pseudo-solution. — Journ chem. soc. 61, 148—172 (1892)
252. Velde, van de, Ueber kolloides Bleichlorid. — Chem. Zeitg. 17, 1903 (1893)
253. Denigès, M. G., Sur une nouvelle méthode cyanimérique et sur les applications qui en dérivent. — Ann. de Chim. et de Phys. (7) 6, 382—428 (1895)
254. Whitney, W. R., Untersuchungen über Chromsulfat-Verbindungen. — Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 40—67 (1896)
255. Calvert, H. T., and Ewan, T., Colloïdal chromosulphuric acid. — Procedings. chem. soc. 12, 160 (1896). Chem. News 74, 121
256. Lottermoser, A., u. Meyer, E. v., Zur Kenntnis des kolloiden Silbers, I. — Journ. f. pr. Chem. (2) 56, 241—247 (1897)
257. Lottermoser, A., Ueber kolloides Quecksilber. — Journ. f. pr. Chem. (2) 57, 484—487 (1898)
258. Lottermoser, A., u. Meyer, E. v., Zur Kenntnis des kolloiden Silbers, II. — Journ. f. pr. Chem. (2) 57, 540—543 (1898)
259. Liesegang, R. E., Chemische Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf 1898)
260. Lobry de Bruyn, C. A., Ueber den Zustand von in Wasser unlöslichen Substanzen, in Gelatine gebildet. — Verh. K. Akad. u. Wetenschappen, Amsterdam. 8. Juli 1898, 61—65. Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 562—563 (1898)
261. Wobbe, W., Ueber flüssiges dialysiertes Eisenoxyd. — Pharm. Centr.-H 40, 793—796 (1899)

262. Lobry de Bruyn, C. A., L'état physique de substances insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine. — Rec. des. trav. chim. des Pays-Bas. 19, 236—249 (1900)

263. Lobry de Bruyn, C. A., Quelques remarques sur la grandeur des particules, présentes dans les solutions colloïdales ou pseudo-solutions. — Rec. des. trav. chim. des Pays-Bas. 19, 251—258 (1900)

264. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloider Form enthaltenden Substanzen. — (Patent) D.R.P. Kl. 12p, Nr. 164663 v. 6. 12. 1900 (9. 12. 1905)

265. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von Silberoxyd bezw. Quecksilberoxyd in kolloider Form enthaltenden Substanzen. — (Patent) D.R.P. Kl. 12p, Nr. 179980 v. 2. 2. 1900 (17. 12. 1906)

266. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von die Oxyde bezw. Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan in kolloider Form enthaltenden Substanzen. — (Patent) D.R.P. Kl. 12p, Nr. 180729 v. 20. 7. 1901, Zus. z. Pat. 179980.

267. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von Gemischen, welche mehrere Schwermetalle oder ihre Oxyde in kolloider Form enthalten. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 180730 v. 20. 7. 1901 (25. 1. 1907)

268. Hantzsch, A., u. Desch, H., Ueber farbige organische Ferriverbindungen. Anhang. Ueber kolloide Ferrihydrate und Ferrioxychloride. — Liebig's Ann. 323, 28—31 (1902)

269. Ephraim F., Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Urethan. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 776—782 (1902)

270. Gutbier, A., Studien über kolloide Sulfide. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 292—294 (1902)

271. Küster, F. W., u. Dahmer, G., Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 105—107 (1902)

272. Paal, C., Ueber kolloides Silberoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2206—2218 (1902)

273. Paal, C., Ueber kolloides Quecksilberoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2219—2223 (1902)

274. Lobry de Bruyn, C. A., Unlösliche anorganische Körper in kolloider Lösung. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3079—3082 (1902)

275. Vaudin, Sur un rôle particulier des hydrates de carbone dans l'utilisation des sels insolubles par l'organisme. — Annales de l'Inst. Pasteur 1902, 85

276. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloider Form enthaltenden Substanzen. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 172683 v. 25. 7. 1902 (25. 6. 1906)

277. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem arsensauren Eisen in kolloider Form enthaltenden Präparaten. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 185197 v. 17. 6. 1902 (14. 5. 1907)

278. Küspert, F., Notiz über kolloides Azetylen-Kupfer. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 453 (1903)

279. Jordis, E., Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure, I. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 455—460 (1903)

280. Jordis, E., u. Kanter, E. H., Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure, II. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 16—22 (1903)
281. Lottermoser, A., Ueber kolloides Halogensilber. — Journ. f. pr. Chem. (2) 68, 341—343 (1903)
282. Lottermoser, A., Ueber kolloides Silber. — Journ. f. pr. Chem. (2) 68, 357—368 (1903)
283. Chem. Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Verfahren zur Herstellung fester, wasserlöslicher Halogen-Quecksilberoxydulsalze in kolloider Form enthaltender Präparate. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 165282 v. 7. 2. 1903 (14. 11. 1905)
284. Chem. Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Verfahren zur Herstellung eines festen, wasserlöslichen Silberchromates in kolloider Form enthaltenden Präparates. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 166154 v. 7. 2. 1903 (8. 12. 1905)
285. Kalle & Co., Akt.-Ges., Verfahren zur Darstellung fester, wasserlöslicher Silbersalze in kolloider Form enthaltender Präparate. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 175794 v. 4. 11. 1903 (13. 10. 1906)
286. Freundlich, H., Ueber das Ausfällen kolloider Lösungen durch Elektrolyte. — Zeitschr. f. phys. Chem. 44, 129—160 (1903)
287. Galewski Kolloides Quecksilberchlorür. — Pharm. Praxis 1904, 1 h Pharm. Ztg. 49, 230 (1904)
288. Hausmann, J., Ueber Niederschlagsbildungen in Gallerten. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 110—145 (1904)
289. Vanino, L., u. Hartl, F., Ueber neue Bildungsweisen kolloider Lösungen und das Verhalten derselben gegen Bariumsulfat. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3620—3623 (1904)
290. Müller, A., Glyzerin als Medium für kolloide Metallsulfide. — Chem. Ztg. 28, 357—358 (1904)
291. Gutbier, A., u. Lohmann, J., Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure I. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 325—328 (1904)
292. Paal, C., u. Voß, F., Ueber kolloide Silbersalze. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 3862—3881 (1904)
293. Duclaux, J., Nature chimique des solutions colloidales. — C. r. de l'Acad. des sciences 138, 144—146 (1904)
294. Müller, A., u. Artmann, P., Ueber Fällungsversuche mit kolloiden Metallsulfidlösungen. — Oesterr. Chem. Ztg. 7, 149—151 (1904)
295. Gutbier, A., u. Lohmann, J., Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure, II. Untersuchungen über das Schwefelselen. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 384—409 (1905)
296. Lottermoser, A., Kolloide Salze, I. Silbersalze. — Journ. f. pr. Chem. (2) 72, 39—58 (1905)
297. Lottermoser, A., Ueber die Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen. — Verh. d. Vers. Dtsch. Ntf. u. Aerzte. 1905 II, 1 h, 87—89 (1905)
298. Michael, A., Zur Kenntnis der Vorgänge bei den Synthesen mit Natrium-Malonester und verwandten Verbindungen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3217—3234 (1905)
299. Hoffmann, M. K. (Leipzig), Verfahren zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloider Form enthaltenden Lösungen. — (Patent) D. R. P. Kl. 12p, Nr. 185599 v. 20. 5. 1905 (24. 5. 1907)

300. Lottermoser A., Kolloide Salze, II. Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen. — Journ. f. pr. Chem. (2) 73, 374—382 (1906)
301. Paal, C., Ueber kolloides Chlornatrium. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1436—1441 (1906)
302. Paal, C., u. Leuze, W., Ueber kolloides Kupferoxyd. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1545—1549 (1906)
303. Ephraim, F., Ueber kolloides Chlornatrium. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1705 (1906)
304. Paal, C., u. Kühn, G., Ueber Organosole und Gele des Chlornatriums. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 2859—2862 (1906)
305. Paal, C., u. Kühn, G., Ueber Organosole und Gele des Bromnatriums. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 2863—2866 (1906)
306. Lottermoser, A., Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide. — Journ. f. pr. Chem. (2) 75, 293—306 (1907)
307. Paal, C., u. Kühn, G., Ueber kolloides Natriumchlorid. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 51—57 (1908)
308. Paal, C., u. Kühn, G., Ueber kolloides Natriumbromid und -jodid. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 58—61 (1908)

Allgemeiner und geschichtlicher Teil

Die Methoden, welche ich aus praktischen Gründen unter der Rubrik „sonstige Kondensationsmethoden" vereinigt habe, umfassen alle diejenigen Kondensationsmethoden, die nicht auf Reduktion, Oxydation oder Hydrolyse beruhen. Hierher zählen z. B. die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen der Sulfide durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, der Halogenmetalle durch Fällung mit Chlorwasserstoff oder Metallchloriden, der Metalloxyde oder Hydroxyde durch Fällung mit Alkalien, unlösliche Chromate mit löslichen Chromaten, unlösliche Sulfate, Phosphate usw.

Die ältesten Literaturangaben auf diesem Gebiete, die ich gefunden habe, beziehen sich auf die Fällung von Metallsulfiden durch Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfhydrate. Ja, während mehr als hundert Jahren, von 1785—1892, finden sich außer in den Abhandlungen von Graham in der ganzen Literatur nur Angaben über Metallsulfide.

Die Methoden, welche zur Herstellung von kolloiden Metallsulfiden dienen, treten also hier sehr stark in den Vordergrund. Ich werde dieselben auch zuerst besprechen.

Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Herstellung der kolloiden Lösung eines Metallsulfids durch Fällung mit H_2S oder Sulfhydrate lautet:

$$2\,M.A + M'.SH = M_2S + H.A + M'.A$$

wo

M = ein einwertiges Metallatom
M' = ein einwertiges Metallatom oder Wasserstoff
A = ein negatives Atom oder Atomkomplex

ist, also z. B.

$$2\,AgNO_3 + H_4N.SH = A_2S + HNO_3 + H_4NNO_3$$
$$2\,As(OH)_3\,[As_2O_3] + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O.$$

Die ausgeschiedenen Moleküle des Sulfids vereinigen sich zu Komplexen (Kolloidteilchen), deren Größe unter anderem von der Konzentration der reagierenden Lösungen abhängig ist.

* * *

Einige kurze Andeutungen über Beobachtungen, die sich auf die Entstehung kolloider Lösungen beim Fällen von Metallsulfiden beziehen, finden sich in zwei Abhandlungen von Heyer aus dem Jahre 1785: „Verhältnis der flüchtigen Schwefelleber mit den Metallauflösungen" und „Verhältnis der gemeinen Schwefelleber mit den Metallauflösungen". Die „flüchtige Schwefelleber" (gelbes Schwefelammonium) gab mit Goldchlorid grüne Lösungen, die bei Zusatz von mehr Schwefelleber dunkelbraun wurden, Platinchlorid wurde fleischfarbig. Mit „gemeiner Schwefelleber" wurde Goldchlorid feuerfarben, „Spießglaswein" wurde dunkel pomeranzenfarbig.

Die erste deutliche Angabe über ein kolloides Metallsulfid rührt aber von Berzelius her. In der dritten Auflage eines Lehrbuches schreibt er: „Das durch Schwefelwasserstoffgas gebildete arsenige Sulfid ist in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich. Diese Lösung erhält man am besten, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Wird dagegen der Flüssigkeit zuvor Chlorwasserstoffsäure zugemischt, so bleibt das Sulfid nicht aufgelöst, und ein bereits aufgelöstes kann dadurch gefällt werden, besonders wenn man die Flüssigkeit durch Verdunsten konzentriert." In der fünften Auflage fügt Berzelius noch folgende wichtige Bemerkung hinzu: „Inzwischen ist diese Lösung wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Teilchen zu betrachten, denn allmählich scheidet sich das Schwefelarsenik ab und fällt nieder. Einige Versuche von Pfaff lassen vermuten, daß im Anfange der Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine Verbindung von arseniger Säure mit arsenigem Sulfid gebildet wurde, was um so wahrscheinlicher wird, da dies auch beim Antimon stattfindet. Dies verdient eine genaue Untersuchung, da es nicht so selten vorkommt, daß man aus Niederschlägen von arsenigem Sulfid arsenige Säure durch Salzsäure ausziehen kann. Wendet man zur Fällung einen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff an und läßt die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so wird nur arseniges Sulfid erhalten. Ist die Flüssigkeit mit Salzsäure gemengt worden, so findet dies auch statt, weil die arsenige Säure von dieser zurückgehalten

wird, bis sie sich zersetzt. Die ausgefällte saure Flüssigkeit ist gewöhnlich gelblich und trübt sich beim Verdunsten durch ein wenig Schwefelarsenik, welches dann völlig niederfällt, während die Flüssigkeit farblos wird." Die dritte Auflage des Berzelius'schen Lehrbuches enthält auch eine Notiz über kolloides Osmiumsulfid: „Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Osmiumsäure, so nimmt die Flüssigkeit bald eine schwarzbraune Farbe an und klärt sich nicht eher, als bis man eine Säure hinzugießt. Alsdann schlägt sich das Osmiumsulfid vollständig nieder, und die Flüssigkeit wird ganz farblos."

Eine unvollständige Mitteilung über kolloides Zinnsulfid hat E. Hering 1839 gemacht. „Wenn man nämlich einer Auflösung von schwefliger Säure, die man mit einer ziemlichen Quantität Salzsäure vermischt hat, eine kleine Menge einer Auflösung von Zinnchlorür hinzufügt, so trübt sich die anfangs völlig klare Flüssigkeit nach kurzer oder längerer Zeit und nimmt dabei anfangs eine schwefelgelbe Farbe an, welche sich jedoch bald in eine mehr dunkelgelbe umwandelt." Er untersucht die Erscheinung näher und findet, daß die Trübung von ausgeschiedenem SnS_2 herrührt laut der Reaktion:

$$2\,SO_2 + 3\,SnCl_2 = SnS_2 + 2\,SnO_2 + 3\,Cl_2$$
$$3\,SnCl_2 + 3\,Cl_2 + 2\,SnO_2 + 8\,HCl = 5\,SnCl_4 + 4\,H_2O.$$

Kolloides Antimonsulfid scheint C. Himly 1842 beobachtet zu haben. Er schreibt darüber: „Vermischt man ein Antimonoxydulsalz mit unterschwefligsaurer Natronlösung und verdünnt beide zuvor ziemlich stark und setzt sodann Chlorwasserstoffsäure, ohne vorher zu erwärmen, hinzu, so sieht man zuerst die Flüssigkeit milchig werden und sodann in kurzer Zeit alle Schattierungen von Gelb und Rot durchlaufen."

Die fundamentalen Arbeiten von Graham, welche in den Jahren 1861—1864 publiziert wurden, beziehen sich zum großen Teil auf die Herstellung kolloider Lösungen durch Kondensation und nachträglicher Reinigung mittels Dialyse. Durch Zersetzung von Stannaten, Wolframaten und Molybdaten mit Chlorwasserstoffsäure wurden die kolloiden Lösungen von Zinnsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure gewonnen — Zinnsäure auch durch Fällen von Zinnchlorid mit Alkali. Kupferferrozyanid erhielt Graham in kolloider Lösung durch Vermischen von Lösungen aus Natriumferrozyanid und Kupfersulfat in einer solchen Verdünnung, daß sie von den Salzen nur zwei bis drei pro Mille enthielten. Die kolloiden Lösungen von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Uranoxyd

stellte er durch Fällen der entsprechenden Chloridlösungen mit Kaliumkarbonat unter Zusatz von Zucker her. Welche Rolle der Zucker hier spielt, geht aus seinen Untersuchungen nicht unzweideutig hervor.

Auf dieser Stufe der Entwicklung stand die Sache bis gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts. In den achziger Jahren publizierten Schulze und Winssinger wichtige Arbeiten über die Herstellung kolloider Lösungen der Metallsulfide; mit den neunziger Jahren beginnen die klassischen Arbeiten von Linder und Picton. Das zwanzigste Jahrhundert hat auf diesem Gebiete bisher nicht viel Neues gebracht. Die Namen Gutbier, Küster, Lottermoser vertreten hier diesen Zweig der Kolloidforschung.

Die beiden Abhandlungen von Schulze erschienen im Jahre 1882 und 1883. Erstere beschreibt die Herstellung von kolloidem Arsentrisulfid, letztere die Herstellung von kolloidem Antimontrisulfid. Schulze weist auf die schon erwähnte Angabe Berzelius' in der fünften Auflage seines Lehrbuches hin und zeigt, daß man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine reine wässerige Lösung von Arsensesquioxyd konzentrierte, im durchfallenden Lichte völlig klare rotgelbe Lösungen von Arsentrisulfid erhalten kann. Durch Hinzufügen von festem As_2O_3 während der Einleitung von H_2S (um die Lösung an As_2O_3 gesättigt zu halten) konnte er sogar Lösungen mit einem Gehalt von 37,46 Proz. As_2S_3 bereiten. Bei der Herstellung von kolloidem Antimontrisulfid versuchte Schulze diese Substanz zuerst durch Einleiten von H_2S in eine wässerige Lösung von Antimonoxyd zu erhalten. Das mit Antimonoxyd gesättigte Wasser nahm auch beim Behandeln mit H_2S eine schwach gelbliche Farbe an, ein Zeichen dafür, daß kolloides Sulfid entstanden war; konzentrierte Lösungen konnten aber in dieser Weise nicht bereitet werden. Um solche zu erhalten, schlug Schulze einen anderen Weg ein. Er behandelte eine Lösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoff und erhielt so leicht konzentrierte Lösungen von Sb_2S_3 in rötlicheren Farbtönen. Irgendwelche frühere Versuche in dieser Richtung waren Schulze nicht bekannt. Er schreibt jedoch: „Obwohl keine Notiz in den Annalen unserer Wissenschaft darauf hindeutet, so wäre es doch wunderbar, wenn nicht auch andere Chemiker bereits die Beobachtung gemacht hätten, daß Brechweinsteinlösungen bei dem Versuche, sie mit Schwefelwasserstoff auszufällen, manchmal keinen Niederschlag geben, sondern sich nur tief rot färben." Wie ich bemerkt habe, war diese Erscheinung schon Heyer 1785 bekannt. In seiner Abhandlung

„Verhältnis der gemeinen Schwefelleber mit den Metallauflösungen" sagt er, daß „Spießglaswein" mit „gemeiner Schwefelleber" dunkelpomeranzenfarbig wird. Schulze fand, daß hinsichtlich der Konzentration der zu verwendenden Brechweinsteinlösung gewisse Bedingungen innegehalten werden müssen. Mit einer Konzentration von 1/80 ist bei vorsichtigem Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Ueberführung in kolloides Sb_2S_3 eben noch möglich, verwendet man das Salz in höherer Konzentration, so wird alles Sb_2S_3 ausgeflockt. In Konzentration $\leqq$ 0,5 Proz. werden unter allen Umständen (genügender Reinheit vorausgesetzt) nur kolloide Lösungen erhalten.

Dieser zuerst von Berzelius angegebenen, dann von Schulze mit so gutem Erfolg ausgearbeiteten Methode folgend, konnte Winssinger 1888 eine große Reihe von Metallsulfiden in kolloider Lösung herstellen: Wo, Mo, In, Pt, Pd, Au, Ag, Tl, Pb, Bi, Fe, Ni, Co. Die kolloiden Lösungen der Sulfide von Pt, Pd, Au, Ag, Tl, Pb, Bi, Fe, Ni, Co werden derart hergestellt, daß in einer verdünnten Lösung eines Salzes des betreffenden Metalls Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die Fremdkörper wurden durch Dialyse nachträglich entfernt. In_2S_3 und ZnS bereitet er so, daß er Schwefelwasserstoff auf die gewaschenen, in Wasser suspendierten Hydrate einwirken läßt. Kolloides Wolframsulfid und Molybdänsulfid stellt er durch Einwirken einer Säure auf die verdünnten Lösungen der Alkalisulfosalze und Entfernung der Verunreinigungen vermittels Dialyse her.

Linder und Picton gaben 1892 zur Herstellung von Metallsulfiden zwei allgemeine Kondensationsmethoden an, welche den Methoden von Winssinger sehr ähnlich sind:

1. Die Metallösung wird in Schwefelwasserstoffwasser eingeführt.
2. Metallhydrat wird in Wasser aufgeschlämmt und mit H_2S behandelt.

Die erstere dieser Methoden ist sehr generell, die zweite benutzte Linder und Picton, um kolloides Kupfer- und Zinksulfid zu erhalten. Besonders wichtig sind die Arbeiten über die Herstellung von kolloidem As_2S_3. Die Einzelheiten derselben werde ich in dem speziellen Teil mitteilen.

Die späteren Arbeiten auf diesem Gebiete haben die Methoden nicht wesentlich verbessert. Gutbier gewann 1902 kolloides Tellurdisulfid, Tellurtrisulfid und Selensulfid, Küster und Dahmer untersuchten die Reaktion

$$As_2O_3 + 3\,H_2S \rightleftarrows As_2S_3 + 3\,H_2O$$

und Lottermoser stellte 1907 kolloides Merkurisulfid durch Einleiten von H_2S in Lösungen von Merkurizyanid und kolloides Kupfersulfid durch Einleiten von H_2S in Lösungen von Glykokollkupfer her. Die Abhandlung von Lottermoser ist insofern von größerem Interesse, als in derselben allgemeine Erörterungen über die Herstellbarkeit kolloider Lösungen durch Fällen von Metallösungen mit H_2S enthalten sind. Gleichzeitig gibt er eine Methode an, um Organosole von Metallsulfiden zu bereiten. Organosole des Quecksilbersulfids und Kupfersulfids erhielt er z. B. durch Lösen von Merkurizyanid, Glykokollkupfer oder Kupferazetessigester in organischen Lösungsmitteln und Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Eine zweite Reihe von Kondensationsmethoden bilden die Methoden Lottermoser's über die Herstellung von Hydrosolen schwerlöslicher Silbersalze. Berzelius bemerkte 1835 in der dritten Auflage seines Lehrbuches, daß eine sehr verdünnte Lösung eines löslichen Chlorids durch Zusatz von Silbernitrat eine opaleszierende Flüssigkeit gibt, die, ins Lichte gestellt, eine weinrote Farbe annimmt.

Denigès teilte 1895 mit, daß, wenn eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Jodkalium mit Silbernitrat gefällt wird, eine beträchtliche Menge des Jodsilbers in Lösung bleibt. Von dieser Tatsache ausgehend hat Lottermoser 1903—05 seine Methoden ausgearbeitet. Dieselben können unter zwei Typen eingeordnet werden:

A. Silbernitrat wird mit einer Lösung, die ein kolloidbildendes Anion im Ueberschuß enthält, in Reaktion gebracht, oder

B. eine Lösung, die ein kolloidbildendes Anion enthält, wird mit der überschüssigen Menge einer Silbernitratlösung in Reaktion gebracht.

Damit wirklich Solbildung eintritt, müssen gewisse Konzentrationsbedingungen der reagierenden Ionen innegehalten werden. Diese Bedingungen sind für verschiedene Anionen verschieden und für die beiden Typen A und B verschieden. Im allgemeinen hat man die Konzentrationen unter 2 Proz. zu wählen. Nach diesen Methoden hat Lottermoser die Hydrosole der Halogenverbindungen des Silbers: AgJ, $AgBr$, $AgCl$, sowohl viele andere Silberverbindungen in mehr oder weniger beständiger Form bereiten können, z. B.: $AgSCN$, $AgCN$, $AgOH$, Ag_2CO_3, Ag_2CrO_4, Ag_2S, Ag_2HPO_4, Ag_3PO_4, Ag_2HAsO_4, $Ag_3Fe(CN)_6$, $Ag_4Fe(CN)_6$.

Bei den bisher besprochenen Methoden dieser Gruppe müssen im allgemeinen gewisse Konzentrationsbedingungen der reagierenden

Stoffe innegehalten werden. Die nach der kolloidbildenden Reaktion vorhandene Ionenzahl und die Beschaffenheit dieser Ionen sind nämlich für die Beständigkeit des gebildeten Sols von größter Bedeutung. Nur in Fällen, wo die Reaktionsprodukte sehr wenig dissoziiert sind, darf man die Konzentrationen innerhalb weiterer Grenzen variieren. Es gibt aber ein Mittel, kolloide Lösungen von großer Beständigkeit auch in Gegenwart hoher Ionenkonzentrationen zu erhalten, und was besonders wichtig ist, gleichzeitig von hoher Konzentration der kolloiden Substanz. Dieses Mittel besteht in dem Zufügen eines Schutzkolloids. Entweder so, daß das Schutzkolloid von vornherein den zu reagierenden Lösungen zugesetzt wird, oder so, daß die Reaktion derart gewählt wird, daß durch die Reaktion selbst ein Schutzkolloid gebildet wird.

In der ersten Weise haben Lobry de Bruyn, Küspert und Paal eine große Reihe von anorganischen Kolloiden hergestellt, und einige Patente der chemischen Fabrik von Heyden stützen sich auf dasselbe Prinzip; in der zweiten Weise haben unter anderem Hoffmann, Paal und Kühn interessante Arbeiten über lysalbin- und protalbinsaure Salze und über kolloide Alkalimetallchloride ausgeführt. Entsprechende Patente sind der chemischen Fabrik Kalle & Co. erteilt worden.

Die erste Abhandlung Lobry de Bruyn's wurde 1898 publiziert. Er zeigte dort, daß, wenn chemische Reaktionen, die in Wasser sehr schwerlösliche Körper liefern, in wässeriger Gelatinelösung verlaufen, im allgemeinen keine Abscheidung eines sichtbaren Niederschlags stattfindet: es entstehen kolloide Lösungen. Die Halogenverbindungen und das Chromat des Silbers, die Sulfide und Oxyde (bez. Hydroxyde) der Schwermetalle, Bleijodid, Berlinerblau, Kupferferrozyanid, Mangansuperoxyd konnten als Hydrosole erhalten werden. Küspert stellte nach dieser Methode 1903 kolloides Azetylenkupfer her. Lobry de Bruyn gelang es 1902, ähnliche Resultate mit sehr konzentrierten Rohrzuckerlösungen als „Schutzkolloid" zu erhalten.

Andere als Schutzkolloide verwendbare Substanzen sind die Eiweißkörper und deren Abbauprodukte. Die Methoden zur Herstellung von kolloidem HgCl, HgBr, HgJ, Ag_2CrO_4 der chemischen Fabrik von Heyden (1904) stützen sich auf diese Tatsache.

Unter den Methoden, bei denen die als Schutzkolloide dienenden Substanzen durch die kolloidbildende Reaktion selbst abgeschieden wurden, sind in erster Linie diejenigen von Paal und seinen Schülern zu nennen.

Die Paal'sche Protalbin- und Lysalbinsäuremethode (1902—1907) ist teilweise schon bei den Reduktionsmethoden besprochen worden.

Eine kurze Rekapitulation deren Grundprinzipien dürfte aber an dieser Stelle nicht überflüssig sein. Paal stellt durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Eieralbumin zwei neue Säuren, die Protalbin- und Lysalbinsäure, her, mit denen leicht Alkalisalze zu erhalten sind. Diese Alkalisalze setzen sich mit löslichen Schwermetallsalzen zu den entsprechenden Salzen der Protalbin- und Lysalbinsäure um, und letztere reagieren mit vielen anorganischen Kolloiden unter Abscheidung der organischen Substanzen in Form von Schutzkolloiden. Die Silbersalze der Protalbin- und Lysalbinsäure geben z. B. mit Natriumhydroxyd kolloides Silberoxyd, mit Natriumkarbonat kolloides Silberkarbonat, mit Natriumphosphat kolloides Silberphosphat, mit Schwefelammonium kolloides Schwefelsilber, mit Natriumchlorid kolloides Chlorsilber, mit Natriumbromid kolloides Bromsilber und mit Natriumjodid kolloides Jodsilber. Diese Methode ist sehr generell und in praktischer Hinsicht überaus wertvoll. Dieselbe ist Paal und der chemischen Fabrik Kalle & Co. patentiert worden. Besonders die Patentschriften der letzteren enthalten ausführliche Beschreibungen hinsichtlich der praktischen Ausführung der Methode.

Ein auf gleichem Prinzipe ruhendes Verfahren zur Herstellung von kolloidem Quecksilberoxydul ist endlich (1907) M. K. Hoffmann patentiert worden.

Die zweite Methode Paal's stützt sich auf einige Beobachtungen Michael's von 1905 über die Einwirkung von Chloressigester auf Natriummalonester, Azetessigester und deren einfache Alkylsubstitutionsprodukte in benzolischer Lösung. Die durch Reaktion von Chloressigester mit Natriummalonester erhaltene Lösung „war klar und hatte eine schwache rötlichgelbe Farbe angenommen; beim durchfallenden Lichte war sie schwach opalisierend". Chloressigester und Natriumäthylmalonester gab eine Lösung, „die im reflektierten Lichte milchig und gelblich ist, während sie im durchfallenden Lichte fast chromgelb erscheint" usw. Michael hielt für wahrscheinlich, daß in diesem Falle die Reaktion nach der Formel

$$ClCH_2.CO_2C_2H_5 + CH \begin{cases} = C \begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \end{cases} \\ COOC_2H_5 \end{cases} = C_{11}H_{18}O_6ClNa$$

verläuft, also unter Bildung eines Additionsprodukts des Aethenyltrikarbonsäureesters mit Chlornatrium. Paal wies nun 1906 nach, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß diese Reaktion auch in ben-

zolischer Lösung in gewöhnlicher Weise unter Bildung von Aethenyltrikarbonsäureester und freiem Chlornatrium vor sich geht; die Verschiedenheit liegt nur darin, daß das gebildete Chlornatrium als Kolloid in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Petroläther kann das Chlornatriumkolloid abgeschieden werden und löst sich mit unveränderten Eigenschaften wieder in Benzol auf. Die so gewonnenen kolloiden Natriumchloridlösungen enthalten als Schutzkolloid eine hochmolekulare organische Verbindung, die bei der fraglichen Reaktion als Nebenprodukt entsteht. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht bekannt. In analoger Weise konnte Paal im Verein mit Kühn auch Organosole von Bromnatrium erhalten, nämlich durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Bromessigester, Azethylbromid oder Phenazylbromid. Kürzlich (1908) haben Paal und Kühn ihre Versuche auf diesem Gebiete weitergeführt unter Anwendung von Chloressigester, Chlorazeton, Phenazylchlorid, Sulfurylchlorid, Phenazylbromid und β-Jod-Propionsäureester, die mit Natriumäthylmalonsäureester in Reaktion gebracht wurden. Die letzten beiden Substanzen gaben zur Entstehung von kolloidem Jodnatrium Veranlassung.

Eine ähnliche Erscheinung hatte Ephraim bereits drei Jahre vor der Abhandlung Michael's beobachtet und beschrieben. Es war die Reaktion von Sulphurylchlorid mit Natriummethan, bei der gleichfalls kolloides Chlornatrium, wenn auch in unvollständiger Weise, entsteht.

Spezieller Teil

Erste Klasse

Methoden, bei denen, nach erfolgter kolloidbildenden Reaktion, hinsichtlich der Konzentrationen der Ionen bestimmte Bedingungen innegehalten werden müssen

A. Die Endkonzentrationen der Ionen werden dadurch unter die bestimmten Grenzen gehalten, daß die kolloidbildende Reaktion so gewählt wird, daß nur sehr wenig dissoziierte Stoffe entstehen.

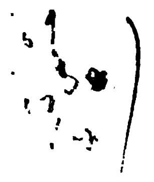
1. Berzelius und Schulze's Methode (231, 238, 242)

Diese wichtige Methode besteht darin, daß die wässerige Lösung eines Metalloxyds bezw. Hydroxyds, die eventuell mit festem Oxyd oder Hydroxyd in Berührung steht, mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

Die ursprüngliche Angabe von Berzelius lautet: „Das durch Schwefelwasserstoffgas gebildete arsenige Sulfid ist in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich. Diese Lösung erhält man am besten, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt."

Schulze (242) konnte, nach dieser Angabe arbeitend, sehr konzentrierte Lösungen erhalten.

„Der Konzentration der durch Behandeln wässeriger arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen Arsensulfürlösung ist durch die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser eine Grenze gesetzt. Dieselbe läßt sich indes überschreiten, wenn man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit neue Mengen von arseniger Säure auflöst, abermals Gas einleitet und das Verfahren mehrmals wiederholt, schließlich aber die Flüssigkeit von ausgeschiedenem festen Sulfüre befreit. Die konzentrierteste Lösung, die ich auf solchem Wege



zu erhalten vermochte, enthielt 37,46 Proz. As_2S_3 (6,7719 g in 18,0789 g Lösung), so daß also 1 Teil As_2S_3 in 1,67 Teilen Wasser gelöst war. Sie gleicht einer intensiv gelben Milch, ist jedoch unter dem Mikroskop durchsichtig und klar.

Die verdünnten weingelben Schwefelarsenlösungen sind beständig und auch die konzentrierteren verändern sich beim Stehen in gut verschlossenen Gefäßen nur wenig. In der klaren gelbroten Flüssigkeit, die zu den ersten Versuchen diente, erschienen einige Tage nach ihrer Bereitung zarte Flocken unlöslichen Sulfürs, denen gleichend, die bei der Darstellung selbst entstehen; auf der Oberfläche aber erscheinen dünne Häutchen ausgeschiedenen Schwefelarsens. Nach zweimonatlichem Stehen betrug die Menge unlöslich gewordenen Sulfürs nur 0,95 Proz. von der Gesamtmenge. In vertikalen engen Röhren beginnt diese Lösung nach einiger Zeit sich von oben herein wenig, aber merkbar zu lichten, indem die gelbrote Farbe einem reinen Gelb und dieses wieder helleren Tönen weicht. Nach unten zu gewinnt die Färbung an Tiefe und am Boden lagern sich geringe Mengen Schwefelarsen ab. Durch Verdünnen konzentrierterer Lösungen bereitete Flüssigkeiten derselben Konzentration unterliegen dieser Veränderung in weit höherem Grade; sie sind also unbeständiger, und zwar um so mehr, je konzentrierter die ursprüngliche Lösung war. Auch konzentrierte Lösungen selbst scheiden beim Stehen allmählich unlösliches Schwefelarsen ab. Da diese Veränderungen auch in sorgfältig gereinigten und zugeschmolzenen Röhren eintreten, so ist deren Ursache nicht in äußeren Einflüssen, sondern in den Eigenschaften der Flüssigkeiten selbst zu suchen. Verdünnte weingelbe Lösungen von der Konzentration 1:500 sind nach nunmehr dreimonatlichem Stehen ganz unverändert geblieben.

Durch erhöhte Temperatur werden die Schwefelarsenlösungen ganz wenig beeinflußt. Man kann sie stundenlang im Sieden erhalten, ohne dabei merkliche Veränderungen wahrzunehmen — abgesehen von einer steten, jedoch quantitativ sehr unbedeutenden Entwickelung von Schwefelwasserstoff, die von der Zersetzung des Sulfürs durch Wasser herrührt. Die denselben Gegenstand betreffende Angabe in Rose's „Handbuch der analytischen Chemie": „Schwefelwasserstoffwasser bringt in der wässerigen Auflösung (der arsenigen Säure) eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit oder beim Erhitzen einen Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen hervor", muß darum insofern bestritten werden, als der freiwillige Zerfall der Lösungen überaus lange Zeit beansprucht und bei starker Verdünnung überhaupt nicht einzutreten scheint, daß

aber namentlich die Erhitzung von keinem merkbaren Einflusse auf die Abscheidung unlöslichen Sulfüres ist.

Bei freiwilligem Verdunsten hinterlassen die Schwefelarsenlösungen einen glänzenden Firnis von gelber oder gelbbrauner Farbe, der aus reinem Arsentrisulfid besteht. Dampft man verdünnte Lösungen (1:100) auf dem Wasserbade ein, so besteht der Rückstand aus dünnen, zusammengerollten Häutchen von hellziegelroter Farbe, die beim Zerreiben ein hochgelbes Pulver geben. Wird während des Verdunstens wiederholt neue Lösung zugegeben, oder unterwirft man konzentrierte Flüssigkeiten der Verdampfung, so bleibt das Schwefelarsen in Gestalt rotgelber bis rein gelber Stückchen von glänzendem muscheligen Bruche zurück. Alle diese Rückstände bestehen aus reinem wasserfreien Trisulfid und sind auch dann, wenn sie durch Verdunsten im Vakuum erhalten wurden, in Wasser unlöslich. Mit der Verdunstung des Lösungsmittels geht also unter allen Umständen auch die Löslichkeit des Sulfürs verloren."

„Die wässerige Schwefelarsenlösung ist durch eine hohe Färbekraft ausgezeichnet. Bei einer Verdünnung von 1:10000 ist die Färbung im Literkolben weingelb; auch die Fluoreszenz ist noch sehr deutlich und an die des Uranglases erinnernd. Eine Auflösung mit 1 Teil Arsentrisulfid in 100000 Teilen Wasser zeigt im Literkolben unverkennbar eine sehr lichtgelbe Farbe und noch Spuren von Fluoreszenz."

Picton (250) beschreibt das Verfahren folgenderweise:

„The solutions were obtained from pure arsenious acid dissolved in water. The acid was dissolved by continuous boiling, and, under these conditions, a strong solution may be obtained.

The arsenious acid was allowed to flow into saturated sulphuretted hydrogen water, through which a current of the gas was continually passing. The uncombined sulphuretted hydrogen was then removed by a current of hydrogen."

Die kolloide Lösung von ZnS erhält man nach Winssinger (246) „en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de zinc pur, lequel avait été précipité, par l'ammoniaque et lavé à froid par décantation . . . On obtient un liqueur très légèrement opalescente, pour ainsi dire limpide, immédiatement coagulable par un sel ou un acide."

Kolloides In_2S_3 und CuS werden durch Behandeln von gewaschenem Indiumhydroxyd bez. Kupferhydroxyd mit Schwefelwasserstoff leicht erhalten.

2. *Lottermoser's Methode zur Herstellung von kolloidem HgS und (CuS 306)*

Zur Darstellung kolloider Lösungen von HgS geht Lottermoser von dem Merkurizyanid aus, ein Salz, das auch in gesättigter Lösung eine sehr kleine Ionenkonzentration besitzt. In eine Lösung dieses Salzes wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei Merkurisulfid und Zyanwasserstoff gebildet wird.

„In der Tat gelingt es leicht, sogar eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes, welches in 100 ccm ungefähr 12 g enthält, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das tiefbraun gefärbte Hydrosol überzuführen. Schon durch die geringste Schwefelwasserstoffmenge läßt sich diese Reaktion leicht im Reagenzglase einem großen Zuhörerkreise vorführen. Bedeutend schwieriger aber gestaltet sich die Reindarstellung des Hydrosols, soweit dieselbe überhaupt möglich ist. Auch durch lange fortgesetzte Zuführung von Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxyd läßt sich der Zyanwasserstoff nur unvollkommen vertreiben, wenn auch die Entfernung desselben in absehbarer Zeit wohl möglich sein dürfte. Zwar haben sowohl Schwefelwasserstoff als auch Kohlendioxyd etwas größere Dissoziationskonstanten als Zyanwasserstoff, so daß hiernach die Vertreibung des letzteren möglich ist, aber dafür ist die Löslichkeit von Zyanwasserstoff bedeutend größer, als die der beiden anderen Gase; ein Umstand, der die Austreibung wieder erschwert.

Schneller und gründlicher erreicht man dagegen durch Dialyse des Hydrosols dieses Ziel, wobei es vorteilhaft ist, um den Uebergang desselben in das Gel zu vermeiden, durch das Dialysatorwasser einen schwachen Strom von Schwefelwasserstoff zu leiten, wodurch selbstverständlich nicht im mindesten die Diffusion des Zyanwasserstoffs beeinträchtigt wird. Den größten Teil des Ueberschusses an Schwefelwasserstoff kann man dann nach Beendigung der Dialyse durch Kohlendioxyd austreiben. Daß dies nicht vollständig gelingt, wurde schon eingangs erwähnt. Doch wird offenbar hierdurch die Beständigkeit des Hydrosols stark beeinträchtigt: nach zwei Tagen war dasselbe vollkommen ins Gel umgewandelt. Leichter noch ist die Entfernung des Zyanwasserstoffs aus dem Hydrosole durch Abdestillation desselben unter stark vermindertem Drucke am besten in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre zu bewerkstelligen, wobei das Hydrosol in seiner Beschaffenheit anscheinend nicht beeinträchtigt wird."

„Auf diese Weise erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, die schon in starker Verdünnung selbst im Reagenzglase vollkommen undurchsichtig

ist, unverdünnt aus kaltgesättigter Quecksilberzyanidlösung dargestellt, wie Oel am Glase haftet und das spezifische Gewicht 1,0638 bei 17° besitzt. Dieses sinkt aber rasch, nach eintägigem Stehen z. B., auf 1,0370 dadurch herab, daß auch hier die Tendenz zur Bildung eines Bodensatzes, also zur Absetzung der gröberen Teilchen vorhanden ist."

Kolloides Kupfersulfid erhält Lottermoser aus Glykokollkupfer in Wasser gelöst.

„Diese kaltgesättigte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort in eine tiefbraune Flüssigkeit verwandelt, aus der Elektrolyte, z. B. HCl, das Gel des Kupfersulfides abscheiden. Ja, es ist sogar möglich, eine siedend gesättigte Lösung durch Schwefelwasserstoffzuführung ohne weiteres in das Hydrosol zu verwandeln, ohne daß die geringste Gelbildung eintritt. Man erhält natürlich auf diese Weise eine bedeutend gehaltreichere Flüssigkeit, die aber im Gegensatze zu dem aus kaltgesättigter Lösung dargestellten Sulfidhydrosole, welches eine rein braune Farbe zeigt, tief olivengrün gefärbt ist. Aber auch verdünnte Lösungen von Glykokollkupfer ergeben, in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt, ein olivengrünes Kupfersulfidhydrosol, und die in der Kälte gewonnenen braunen Hydrosole wandeln ihre Farbe durch nachträgliche Erhitzung in Grün um. Uebrigens kann man diese Verschiedenheit der Farbe des Kupfersulfids auch bei direkter Fällung des Gels wahrnehmen: ein aus kalter Kuprisalzlösung gefälltes Kupfersulfidgel ist rein braun gefärbt, während ein in heißer Lösung erzeugtes einen deutlichen grünen Farbenton aufweist."

Ueber die entsprechenden Organosole schreibt Lottermoser folgendes.

„Mit Hilfe der für die Darstellung der Hydrosole von HgS und CuS verwendeten Salze lassen sich nun auch auf demselben Wege Organosole dieser Sulfide gewinnen. So macht die Herstellung von Alkosolen aus alkoholischen Quecksilberzyanid- resp. Glykokollkupferlösungen nicht die geringsten Schwierigkeiten. Noch besser zur Darstellung von Organosolen des CuS ist aber der Kupferazetessigester geeignet, da dieser sich in beträchtlicherem Maße auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether und Benzol, löst, als Glykokollkupfer. So ist es mir gelungen, das Aetherosol des Kupfersulfids zu erhalten, während die Darstellung eines Benzolsols noch nicht gelungen ist."

B. Die Endkonzentrationen der Ionen werden dadurch unter die bestimmten Grenzen gehalten, daß die reagierenden Lösungen in großer Verdünnung verwendet werden.

3. Die Methode von Graham zur Herstellung kolloider Lösungen von Säuren durch Zersetzung der entsprechenden Salze mit (HCl 241)

Die kolloiden Lösungen von Kieselsäure, Zinnsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure hat Graham folgenderweise bereiten gelehrt.

Lösliche Kieselsäure

„Eine Lösung von Kieselsäure wird erhalten, wenn Natriumsilikat in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen wird, vorausgesetzt, daß die Säure in großem Ueberschuß genommen wird. Außer Chlorwasserstoffsäure enthält aber eine solche Lösung Natriumchlorid, ein Salz, welches die Kieselsäure gelatiniert, wenn die Lösung erhitzt wird, und auch in anderer Weise seine Eigenschaften modifiziert. Es wurde gefunden, daß eine solche Lösung in einem Dialysator von Pergamentpapier und in einer Schichtdicke von 10 mm nach vierundzwanzig Stunden 5 Proz. ihres Kieselsäuregehalts und 86 Proz. ihres Chlorwasserstoffsäuregehalts verloren hatte. Nach viertägiger Dialyse wurde die Flüssigkeit nicht mehr von Silbernitrat getrübt. Alles Chlorid war wegdiffundiert, ohne irgendwelche weitere Verluste an Kieselsäure. In einem anderen Experiment wurden 112 g Natriumsilikat, 67,2 g trockene Chlorwasserstoffsäure und 1000 ccm Wasser gemischt und in einen Dialysator gebracht. Nach vier Tagen gab die Flüssigkeit keinen Niederschlag mit Silbernitrat und enthielt 60,5 g Kieselsäure, indem 6,7 g des Gesamtgehalts davon wegdiffundiert waren. Die Lösung enthielt 4,9 Proz. Kieselsäure.

Die so erhaltene reine Lösung von Kieselsäure kann in einem Kolben gekocht und merklich konzentriert werden, ohne irgendwelche Veränderungen zu erleiden; in einem offenen Gefäße erhitzt, bildet sich ein Ring von unlöslicher Kieselsäure am Rande der Flüssigkeit aus und veranlaßt völlige Gelatinierung. Die reine Lösung von Kieselsäurehydrat ist klar und farblos und nicht im mindesten viskos, auch mit einem Gehalt von 14 Proz. Kieselsäure. Die Lösung ist um so haltbarer, je länger sie dialysiert wurde und je reiner sie ist. Mehr als einige Tage kann sie nicht aufbewahrt werden, ohne vorherige bedeutende Verdünnung. Sie scheint bald schwach opaleszierend und nach einiger Zeit wird das Ganze pektös, ein festes durchscheinendes und farbloses oder schwach opaleszierendes Gel bildend. Dasselbe ist in Wasser nicht mehr löslich und verändert sich nach einigen Tagen, indem es sich zusammenzieht und Wasser verliert."

Flüssige Zinn- und Metazinnsäure[78])

„Flüssige Zinnsäure wird bereitet durch Dialysieren von Zinnchlorid unter Hinzufügung von Alkali oder durch Dialyse von Natriumstannat unter Zufügung von Chlorwasserstoffsäure. In beiden Fällen wird zuerst eine Gallerte auf dem Dialysator gebildet, aber wenn die Salze hinwegdiffundieren, so wird die Gallerte wieder durch die kleine Menge zurückbleibenden freien Alkalis peptisiert; das Alkali selbst kann durch fortgesetzte Diffusion entfernt werden, indem ein oder zwei Tropfen Jodtinktur die Trennung erleichtern. Die flüssige Zinnsäure wird, wenn man sie erhitzt, in flüssige Metazinnsäure verwandelt. Beide flüssige Säuren sind wegen der Leichtigkeit bemerkenswert, mit welcher sie sowohl durch Hinzufügung von wenig Chlorwasserstoffsäure als durch Salze pektisiert werden."

Flüssige Wolframsäure

„Die Dunkelheit, welche solange über der Wolframsäure geschwebt hat, ist durch eine Untersuchung mit dem Dialysator beseitigt. Sie ist in der Tat ein bemerkenswertes Kolloid, von welchem bisher allein die pektöse Form bekannt war. Flüssige Wolframsäure wird bereitet, indem man verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorsichtig und in einem geringen Ueberschuß zu einer 5 prozentigen Lösung von wolframsaurem Natron fügt und die erhaltene Flüssigkeit dann auf einen Dialysator bringt. In Zwischenräumen von zwei Tagen muß die Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure zwei oder dreimal wiederholt und die Dialyse fortgesetzt werden, um alles Alkali zu entfernen. Nach etwa drei Tagen hat man die reine Säure, mit einem Verlust von etwa 20 Proz., während die Salze vollständig wegdiffundiert sind. Es ist bemerkenswert, daß die gereinigte Säure bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren, Salze oder Alkohol nicht pektisiert wird. Zur Trockne verdampft, bildet sie glasige Blättchen wie Gummi oder Gelatine, welche zuweilen so fest an der Oberfläche der Abdampfschale haften, daß sie Teile derselben losreißen, sie kann bis zu 200° C erhitzt werden, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren oder in den pektösen Zustand überzugehen; aber bei einer Temperatur nahe der Rotglut erleidet sie eine molekulare Veränderung, indem sie zugleich 2,42 Proz. Wasser verliert. Fügt man Wasser zur unveränderten Wolframsäure, so wird sie kleistrig und adhäriert wie Gummi, und sie bildet mit ungefähr 1/4 ihres Gewichts

---

[78]) Uebersetzt von R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905)

Wasser eine Flüssigkeit, welche so dicht ist, daß Glas darauf schwimmt. Die Lösung braust mit kohlensaurem Natron auf. Der Geschmack von Wolframsäure in wässeriger Lösung ist nicht metallisch oder sauer, sondern vielmehr bitter und adstringierend. Lösungen von Wolframsäure, welche 5, 20, 50, 66,5 und 79,8 Proz. trockene Säure enthalten, besitzen bei 19° folgende Dichtigkeiten: 1,0475, 1,2168, 1,8011, 2,396 und 3,243."

Kolloide Molybdänsäure

„Molybdänsäure ist bisher (wie Wolframsäure) nur in der unlöslichen Form bekannt gewesen. Kristallisiertes molybdänsaures Natron in Wasser gelöst wird durch allmähliches Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuß ohne unmittelbare Fällung zersetzt. Die saure Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, kann nach einigen Stunden gelatinieren, aber wird von selbst wieder flüssig, wenn die Salze hinwegdiffundieren. Nach wiederholtem Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure und einer Dialyse von mehreren Tagen bleiben ungefähr 60 Proz. flüssiger Molybdänsäure in reinem Zustande zurück."

4. Die Methode von Graham zur Herstellung kolloider Lösungen von Metalloxyden durch Fällen der entsprechenden Salzlösungen mit Kaliumkarbonat in Gegenwart von Zucker (241)

Die kolloiden Lösungen der Oxyde von Kupfer, Eisen, Uran und Kalzium können in dieser Weise hergestellt werden.

Graham schreibt darüber:

Kupfersaccharat

„Die tiefblaue Flüssigkeit, erhalten durch Zufügen von Kalilauge zu einer Mischung von Zucker- und Kupferchloridlösung scheint eine Kolloidsubstanz zu enthalten. Nach viertägiger Dialyse wurde die blaue Flüssigkeit grün und enthielt weder Kalium noch Chlor mehr; sie enthielt in der Tat Kupferoxyd mit dem doppelten Gewicht Zucker verbunden. Die Außenflüssigkeit blieb farblos und gab keine Kupferreaktion mit H_2S. Die kolloide Lösung von Kupfersaccharat war in hohem Grade empfindlich gegen pektisierende Reagenzien. Salze und Säuren gaben im allgemeinen einen bläulich-grünen Niederschlag, sogar Essigsäure hatte dieselbe Wirkung. Der Niederschlag — das pektöse Saccharat — bestand nach gutem Waschen aus Kupferoxyd mit

etwa $^1/_2$ Gewicht Zucker und ist also ein Subsaccharat. Wenn die grüne Flüssigkeit stark erhitzt wird, gibt sie einen bläulich-grünen Niederschlag."

Eisensaccharat

„Eisenchlorid wird in Gegenwart von Zucker nicht durch Kali gefällt, vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht zu hoch ist. Eisensesquioxyd in Verbindung mit Zucker ist kolloid und bleibt im Dialysator ohne Verlust. Bei einer gewissen Stufe der Dialyse scheint aber der Zucker sich von dem Eisensesquioxyd zu trennen, indem ein gelatinöses Eisen-Subsaccharat ausfällt."

Uranylsaccharat

„Eine ähnliche Lösung wird erhalten durch Zusatz von Kali zu einer Mischung von Uranylnitrat oder -chlorid mit Zucker, indem man Erhitzung vermeidet. Die Lösung hat eine tief orangegelbe Farbe und verliert in dem Dialysator bald alles Alkali und alle Säure. Diese Flüssigkeit ist recht stabil, wird aber durch Salze rasch pektisiert wie das Kupfersaccharat."

Kalziumsaccharat

„Die wohlbekannte Lösung von Kalk in Zucker bildet bei Erhitzung ein festes Koagulum. Sie ist wahrscheinlich ganz kolloid bei hoher Temperatur."

5. Die Methode von Schulze (Winssinger, Picton, Gutbier u. a.)

Diese Methode dient zur Herstellung von kolloiden Sulfiden. Schulze (243) hat dieselbe zuerst mit Erfolg zur Bereitung von „Antimontrisulfid in wässeriger Lösung" benutzt.

Er zersetzte Brechweinsteinlösungen mit Schwefelwasserstoff.

„Zunächst galt es die Bedingungen festzustellen, unter denen Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff nur gefärbt, nicht aber gefällt werden. Die mittelbare Ursache des verschiedenen Verhaltens konnte, da es sich um reine, von fremden Stoffen freie Lösungen handelte, nur in den relativen Quantitäten des gelösten Salzes, d. h. in der verschiedenen Konzentration gesucht und gefunden werden. Die demgemäß mit Flüssigkeiten verschiedenen Gehaltes systematisch angestellten Versuche, bei denen gasförmiger Schwefelwasserstoff verwendet wurde, führten zu folgenden Ergebnissen.

Lösungen, die im Liter mindestens 16—17 g Brechweinstein enthalten, deren Konzentration also nicht stärker als 1 : 60 ist, lassen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als unlösliches Sulfür ausfallen. Die etwas verdünntere Lösung von der Konzentration 1 : 80 verhält sich schon wesentlich anders; beim Eintritt der ersten Gasblasen zeigt sich Gelb- und alsbald Rotfärbung; weitere Zufuhr von Schwefelwasserstoff bewirkt Fällung von Schwefelantimon, nach dessen Absetzen die überstehende klare Flüssigkeit rotgelb gefärbt erscheint. Aehnlich verhalten sich noch stärker verdünnte Brechweinsteinlösungen; nur ist bemerkenswert, daß die Fällung um so später und spärlicher eintritt, und daß die geklärte Flüssigkeit um so intensiver gefärbt ist, je weiter die Verdünnung fortgeschritten. In Lösungen von der Konzentration 1 : 200 an entstehen überhaupt keine Fällungen mehr; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff klar, färben sich jedoch tief rot. Im auffallenden Lichte erscheinen sie stark getrübt und teilen demnach mit den Schwefelarsenlösungen die Eigenschaft, stark zu fluoreszieren. Während also konzentriertere Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden, bleibt bei verdünnteren ein Teil des Antimonsulfüres gelöst; bei solchen aber, die weniger als 5 g des Salzes im Liter enthalten, erfolgt gar keine Fällung mehr, das entstehende Trisulfid bleibt vielmehr vollständig gelöst."

„Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen anderer Antimonoxydsalze, welche alle von mehr oder minder weitgehender Verdünnung an nicht mehr gefällt, sondern nur gefärbt werden. Zu näherem Studium erschienen die Lösungen des weinsauren Antimonoxydes aus später zu erörternden Gründen besonders geeignet. Während frisch gefälltes wie auch bei niederer Temperatur getrocknetes Antimonoxydhydrat durch Weinsäure leicht gelöst werden kann, erfordert das durch Sublimation wasserfrei und chemisch rein erhaltene Antimonoxyd zu seiner Auflösung sehr anhaltendes Digerieren mit überschüssiger Weinsäure, so daß sich eine Lösung nicht in stöchiometrischem Verhältnis herstellen läßt. Die zu den folgenden Versuchen dienende Flüssigkeit enthielt im Liter 4,30 g Antimonoxyd nebst dem dreifachen Quantum Weinsäure. Der Antimonoxydgehalt war so bemessen, daß bei vollständigem Uebergang des Oxydes in das Sulfid der Liter Lösung 5,0 g Antimontrisulfid enthalten mußte, die zu erwartende Sulfidlösung demnach eine Konzentration von 1 : 200 besaß. Wird nun die weinsaure Antimonoxydlösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine sehr tief rote, beinahe blutrot zu nennende Flüssigkeit, die im durch-

fallenden Lichte vollkommen klar ist, im auffallenden aber undurchsichtig braunrot erscheint. Aus der ursprünglichen Antimonoxydlösung wurden alsdann durch entsprechende Verdünnung andere Lösungen von geringerem aber bekanntem Gehalte bereitet und ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Im Laufe dieser Versuche ergab sich zunächst das bemerkenswerte Faktum, daß die direkt bereitete Sulfidlösung von der Konzentration 1 : 300 in ihrem Aeußeren der aus der 1 : 200 Lösung durch Verdünnung mit dem halben Volumen Wasser erhaltenen nicht völlig gleicht. Erstere ist etwas weniger tief gefärbt, fluoresziert minder stark und zeigt im reflektierten Lichte ein reineres Rot als letztere. Doch gilt die auch für die Schwefelarsenlösungen gefundene Regel, daß die durch Verdünnung konzentrierter Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten mit den direkt bereiteten Lösungen gleichen Konzentrationsgrades nicht identisch sind, nur für die Schwefelantimonlösungen von höheren Gehalten. Eine Lösung von der Konzentration 1 : 400 gibt beim Verdünnen auf 1 : 600 und 1 : 800 Flüssigkeiten von ganz derselben Beschaffenheit, wie direkt bereitete gleichen Gehaltes.

In dünnen Schichten lassen diese verhältnismäßig konzentrierten Lösungen deutlich erkennen, daß ihr Rot stark mit Gelb vermischt ist, und dasselbe zeigt sich auch, wenn man sie verdünnt. Je mehr der Gehalt der Antimonsulfürlösungen sinkt, um so mehr schwindet die Fluoreszenz und um so mehr wandelt sich die im durchfallenden Lichte zu beobachtende Farbe in hellere Töne, bei denen das Gelb mehr und mehr hervortritt. Bei der Schwierigkeit, Farben und ihre Uebergänge durch Worte präzis zu schildern, mögen die folgenden Angaben nur ein ungefähr richtiges Bild vom Aussehen der Lösungen verschiedenen Gehaltes liefern. So ist die im Literkolben zu beobachtende Färbung einer Trisulfidlösung von der Konzentration:

1 : 400	etwa himbeerrot
1 : 600	satt gelbrot
1 : 1000	gelbrot, auch im Reagenzglas noch als gelb erscheinend
1 : 10000	gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich und noch schwach fluoreszierend; im Reagenzglas licht weingelb
1 : 100000	sehr licht weingelb; im Reagenzglas ist die Färbung beim Längsdurchsehen noch sehr deutlich erkennbar
1 : 1000000	nur noch im Literkolben als gelb erkennbar.

Die Schwefelantimonlösungen sind also auch bei starken Verdünnungen noch recht intensiv gefärbt, intensiver noch, als die früher beschriebenen Lösungen des kolloiden Schwefelarsens."

Die Lösungen können durch Dialyse gereinigt werden.

Picton (250) hat die Schulze'sche Methode benutzt, um kolloide Arsentrisulfidlösungen herzustellen.

„Arsenige Säure wurde durch Kochen mit Kaliumtartrat aufgelöst. Die so erhaltene Lösung wurde verdünnt und in Schwefelwasserstoffwasser gegossen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Hilfe eines Stromes Wasserstoff vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit. Lösungen, welche etwa 5 g Sulfid pro Liter enthalten, können gewonnen werden; im durchfallenden Lichte zeigen sie eine klare gelbe Farbe; konzentriertere Lösungen sind dunkler und mehr rötlich gelb. Die Lösungen sind stark fluoreszierend und im reflektierten Liche blaßgelb und trübe.

Verdünnte Lösungen halten sich gut, konzentriertere setzten aber nach einigen Monaten einen kleinen Bodensatz ab. Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff scheint auf diese kleine Ausfällung nicht einzuwirken.

Die Lösung kann gekocht werden, ohne daß Ausfällung eintritt. Bei fortgesetztem Kochen scheint aber das Sulfid teilweise Zersetzung zu erleiden."

Auch durch Fällen von Natriumarsenitlösungen mit Schwefelwasserstoff hat Picton (250) ähnliche kolloide Arsentrisulfidhydrosole erhalten.

„Arsenige Säure wurde mit Natron aufgelöst und die Lösung in Schwefelwasserstoffwasser gegossen. Die Lösung wurde dialysiert, um dieselbe von Salzen zu reinigen.

In ihren allgemeinen Eigenschaften usw. ist diese Lösung der eben beschriebenen ähnlich. Eine Lösung, die 5 g Sulfid pro Liter enthält, kann leicht bereitet werden. Die von Salzen befreite Lösung ist bedeutend stabiler als die oben beschriebene; eine Flasche in meinem Besitz, mit einem gewöhnlichen Korkstöpsel zugemacht (und also vor Oxydation nicht völlig geschützt), ist während eines Jahres aufbewahrt worden; sie hat einen Niederschlag abgesetzt, die Quantität ist aber klein, und die Flüssigkeit war fortwährend durch ein Mikroskop unauflösbar. Salze bewirken Ausfällung."

Die kolloiden Lösungen der Sulfide von Pt, Pd, Au, Ag, Tl, Pb, Bi, Fe, Ni, Co können nach Winssinger (246) durch Fällen der entsprechenden Salzlösungen mit Schwefelwasserstoff hergestellt werden.

„Für Platin und Gold habe ich die Chloride in möglichst neutraler Lösung verwendet. Trotz der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, vom Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, sind die kolloiden Lösungen (von dunkelbrauner Farbe) während mehrerer Wochen unverändert geblieben.

Die Analyse einer Goldlösung hat mir das Verhältnis Au_2S_3 gegeben. Sie enthielt 0,549 g Au_2S_3 pro Liter.

Die Analyse einer Silberlösung, hergestellt mit Nitrat, hat das Verhältnis Ag_2S gegeben. Sie enthielt 0,611 g Sulfid pro Liter.

Eine Lösung von Silbersulfid, ein wenig mehr verdünnt, ist während mehr als zwei Monaten unverändert geblieben."

Für Thallium verwendet er Sulfat; die kolloide Lösung ist schokoladebraun.

Hinsichtlich der Sulfidlösung des Bleis schreibt er:

„Für Blei habe ich eine sehr verdünnte Lösung von Azetat, mit der nötigen Menge Essigsäure versetzt, um die Bildung basischer Salze zu verhindern, benutzt. Einige Blasen Schwefelwasserstoff verwandeln diese Flüssigkeit in eine dunkelbraune, klare kolloide Lösung, die sehr stabil ist. Wird aber die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so koaguliert sie rasch. Kochen der Lösung bewirkt auch Koagulation.

Wahrscheinlich wird eine dialysierte Lösung stabiler sein.

Dies habe ich in der Tat bei einer kolloiden Wismutsulfidlösung beobachtet, die aus Wismutnitratlösung (mit Essigsäure versetzt) und einer für Sättigung ungenügenden Schwefelwasserstoffmenge hergestellt war.

Nach sechsunddreißigstündiger Dialyse war die Reinigung abgeschlossen und die Lösung genügend stabil, um Kochen auszuhalten. Sie hielt sich während mehrerer Tage klar."

Sulfide von Eisen, Nickel und Kobalt

„Ich habe bisher die kolloiden Lösungen dieser Sulfide nur in extremer Verdünnung hergestellt.

Das Verfahren besteht einfach darin, daß man zu den sehr verdünnten Salzlösungen wenig Schwefelwasserstoff und dann einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Man kann auch die Azetate mit Schwefelwasserstoff unter analogen Bedingungen behandeln.

Diese sehr oxydablen und leicht koagulierbaren Lösungen halten sich kaum mehr als einen Tag, wenigstens im undialysierten Zustande."

In neuerer Zeit endlich hat Gutbier (270) sich dieser Methode — die Zersetzung verdünnter Metallösungen durch Schwefelwasserstoff — bedient, um die kolloiden Lösungen von Tellurdisulfid, Tellurtrisulfid und Selensulfid zu erhalten.

Das Hydrosol des Tellurdisulfids

„Leitet man in stark abgekühlte wässerige Lösungen von vierwertigen Tellurverbindungen vorsichtig sehr wenig Schwefelwasserstoff ein, so entsteht je nach der Konzentration der Lösung eine lichtgelbbraune, orangerote, rötlichbraune oder schwarzbraune Flüssigkeit, welche das flüssige Hydrosol des Tellurdisulfids darstellt und völlige Analogie mit den bisher gewonnenen Hydrosolen von Schwermetallsulfiden zeigt.

Das so gewonnene Hydrosol läßt sich bequem dialysieren und stellt dann in reinem Zustande eine in dünner Schicht vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit dar, welche im auffallenden Lichte blaue Fluoreszenz zeigt; konzentrierte Lösungen erscheinen im auffallenden Lichte grau und undurchsichtig trübe.

Unter gewissen Bedingungen — d. h. wenn die Konzentration der Flüssigkeit gerade richtig getroffen und ebenfalls die Zuleitung des Schwefelwasserstoffgases im richtigen Momente unterbrochen worden war — erhielt man das Hydrosol als schön tieforangerot gefärbte Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte starke blaue Fluoreszenz zeigt.

Bei der Darstellung solcher Hydrosole ist auf peinliche Sauberkeit aller Gefäße, besonders aber auch auf die vollkommene Reinheit des Schwefelwasserstoffgases zu achten; die Flüssigkeiten müssen möglichst neutral sein und sollen — was aber bei der Natur von Lösungen des vierwertigen Tellurs kaum ganz zu vermeiden ist — möglichst frei von Elektrolyten sein.

Verdünnte Hydrosole sind nach der Dialyse unbegrenzt lange haltbar, während konzentrierte schon nach kurzer Zeit nachdunkeln und unlösliches Sulfid als Gel abscheiden. Die Flüssigkeiten lassen sich durch jedes Filter gießen, ohne daß die Papierfaser Hydrogelbildung bewirkte, auch vertragen sie kurzes Aufkochen; nur bei längerem Erhitzen entweicht Schwefelwasserstoff und das Gel wird in Gestalt eines Gemenges von Tellur und Schwefel abgeschieden.

Bei dem Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat entfärben sich die Lösungen genau so, wie beim Erwärmen mit Elektrolyten.“

Das Hydrosol des Tellurtrisulfids

„Das flüssige Hydrosol des Tellurtrisulfids erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in verdünnte wässerige Lösungen von reiner Tellursäure. Hierbei erhält man — nach längerem ruhigen Stehen der Flüssigkeit — neben einer geringen Abscheidung das Hydrosol in Gestalt einer dunkelgrauen bis braunschwarzen Flüssigkeit, welche in stark verdünntem und gereinigtem Zustande lichtstahlblau bis grauviolett, im durchfallenden Lichte klar und im auffallenden Lichte grau und trübe erscheint.

Es zeigt in seinem Verhalten die gleichen Eigenschaften wie das oben beschriebene flüssige Hydrosol des Tellurdisulfids; wie bei diesem kann man durch Gefrierenlassen der Flüssigkeit ebenfalls das feste Hydrosol gewinnen, welch letzteres manchmal auch in dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlage anzutreffen ist, da letzteres häufig beim Auswaschen, sobald die anhaftenden Elektrolyten entfernt sind, plötzlich mit schön lichtstahlblauer Farbe durch das Filter geht; das so gewonnene, flüssige Hydrosol stellt eine bei der Durchsicht vollkommen klare, im auffallenden Lichte dagegen grau und trüb erscheinende Färbung dar."

Das Hydrosol des Selensulfids

„Dieses Hydrosol wird leicht durch Einleitung von Schwefelwasserstoffgas in eine neutrale, wässerige Lösung von Selendioxyd als eine gelbe, grün fluoreszierende Flüssigkeit erhalten, welche den Lösungen der Fluoreszens und auch der Farbe des Uranglases vollkommen entspricht.

Das frisch bereitete, nicht dialysierte flüssige Hydrosol läßt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, durch jedes Filter filtrieren und koaguliert nur sehr langsam; selbst auf Zusatz von Elektrolyten erfolgt die Bildung des Gels nur sehr langsam, was wohl seinen Grund mit darin haben dürfte, daß das Reaktionsprodukt zwischen Selendioxyd und Schwefelwasserstoff keine charakterisierte Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Selen und Schwefel in wechselnden Verhältnissen darstellt.

Auch das durch Dialyse gereinigte Hydrosol unterscheidet sich merkwürdigerweise nur wenig von dem nicht gereinigten Hydrosole und es scheint, als ob seine Haltbarkeit auch nicht von so langer Dauer sein dürfte als die der übrigen Hydrosole."

6. *Zersetzung von Sulfosalzen durch Chlorwasserstoffsäure (Winssinger 246)*

In dieser Weise kann man nach Winssinger die Hydrosole der Wolfram- und Molybdänsulfide gewinnen.

Wolframsulfid

„Fügt man zu einer Lösung von Natriumsulfowolframat Chlorwasserstoffsäure (etwas mehr als nötig zur Freisetzung des Sulfids WoS_3), so verändert sich die Farbe der Lösung von intensivem Orangerot ins Dunkelbraun, behält aber seine Durchsichtigkeit.

Das Sulfid bleibt also in Lösung, und zwar kolloid, wie es z. B. dadurch nachgewiesen werden kann, daß man die Lösung kocht, ein Salz zusetzt oder die Lösung dialysiert."

Molybdänsulfid

„Geleitet durch die Beobachtungen Berzelius', habe ich die kolloide Lösung des Molybdänsulfids durch Zusatz verdünnter Essigsäure zu einer Lösung von Kaliumsulfomolybdat und darauffolgende Dialyse erhalten. Nach 72 Stunden war die braune Flüssigkeit vollkommen neutral geworden und hatte nicht ihre Durchsichtigkeit verloren. Eine Probe der Lösung, welche nicht dialysiert war, hatte nach Verlauf derselben Zeit koaguliert."

7. *Lottermoser's Methode zur Herstellung von Solen der Silbersalze (296)*

„In den folgenden Tabellen sind die Reaktionen zusammengestellt und die dabei auftretenden Erscheinungen beschrieben. Zum Verständnisse derselben sei hinzugefügt, daß in Reihe A die Reaktionen für den ersten Fall aufgeführt sind, bei dem zunächst das kolloidbildende Anion sich im Ueberschusse befindet; B enthält den umgekehrten Fall. Die Konzentration der Lösungen ist in a) für beide Ionen $^1/_{10}$-normal, in b) für die Anionlösung $^1/_{20}$, die Ag-Lösung $^1/_{10}$-normal, c) für die Anionlösung $^1/_{10}$, die Ag-Lösung $^1/_{20}$-normal, d) für beide Lösungen $^1/_{20}$-normal, e) $^1/_{40}$-normal, f) $^1/_{50}$-normal, g) $^1/_{100}$-normal, h) $^1/_{200}$-normal.

In der Regel sind die Versuche mit 2, 4 und 10 ccm, oft auch 5 ccm der Lösungen angestellt worden; wo dieselben gleiche Ergebnisse hatten, ist der Menge der verwendeten Lösung keine Erwähnung getan; im entgegengesetzten Falle werden die Erscheinungen für jedes zur Untersuchung gekommene Volumen gesondert beschrieben. Es sei

immer nur für die höchste Konzentration angegeben werden, daß Hydrosolbildung eintritt; für niedere Konzentrationen wird die Hydrosolbildung, wenn nichts anderes angegeben ist, als selbstverständlich vorausgesetzt.

1. $Cl' + Ag^{\cdot}$ (NH_4Cl oder $NaCl$ oder $HCl + AgNO_3$)

	A	B
a)	Durch wenig $Ag^{\cdot}$ entsteht zunächst das Hydrosol, bald bildet sich feine Trübung. Fällung tritt schon vor dem Ende der Reaktion ein	Schon nach geringem Cl'-Zusatze tritt Fällung ein
b)	Sehr vollkommene Hydrosolbildung. Gegen Ende der Reaktion feine Trübung, eigentliche Fällung noch etwas zu zeitig	Wie a
c)	Wie b, die feine Trübung tritt bei Anwendung von 10 ccm Cl'-Lösung nach Zusatz von 9 ccm $Ag^{\cdot}$-Lösung ein	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Keine feine Trübung. Endfällung äußerst scharf und vollständig
d)	Bei 2 ccm keine oder nicht scharf zu erkennende Endfällung. Bei 10 ccm nach vorzeitigem Eintritt einer feinen Trübung (wie bei c) Endfällung leidlich scharf, aber unvollständig	Wie c
e)	Endfällung beim Umschütteln scharf, aber unvollständig	Endfällung beim Schütteln scharf, oft tritt dieselbe zögernd ein
f)	Endfällung in der Nähe des Reaktionsendes, aber unscharf	Keine scharf zu erkennende Endfällung. Nach langer Zeit Gelbildung. Bei HCl scharfe Endfällung

2. $Br' + Ag^{\cdot}$ (KBr bezw. $HBr + AgNO_3$)

	A	B
a)	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung scharf, aber nicht ganz vollständig	Schon die ersten Tropfen Br'-Lösung erzeugen Fällung, überschüssiges Br' gibt partielle Hydrosolbildung

	A	B
b)	Beginn der Fällung scharf. Sie ist aber unvollständig und wird auch durch Ueberschuß an $Ag^{\cdot}$ nicht vollständig. Bei HBr ist die Endfällung nur ganz gering	Zuerst sofort Fällung, gegen Ende der Reaktion Hydrosolbildung partiell, ebenso durch überschüssiges Br', kein charakteristisches Ende der Reaktion
c)	Endfällung sehr wenig verzögert. Bei HBr Endfällung sehr gering	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Bei raschem Ueberschreiten des Reaktionsendes bleibt die Fällung aus, sonst ist die Endfällung unsicher und unvollkommen
d)	Endfällung äußerst scharf und fast vollständig. Bei HBr nur sehr gering	Bei 2 ccm Endfällung oft nicht zu erkennen, bei 10 ccm scharf und fast vollständig. Bei HBr sehr gering
e)	Endfällung nicht oder kaum zu bemerken	Endfällung entweder gar nicht oder nur in ganz geringem Maße und höchst unsicher
f)	Bei 10 ccm Endfällung scharf, aber unvollständig, oft sehr gering	Wie e, meist gar keine Endfällung
g)	Keine Endfällung, auch durch Ueberschuß an $Ag^{\cdot}$ nicht	Keine Endfällung, auch durch Ueberschuß an Br' nicht

3. $J' + Ag^{\cdot}$ (KJ bezw. HJ + $AgNO_3$)

	A	B
a)	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Fällung tritt schon etwas vor dem Reaktionsende ein, ist aber mit demselben gerade vollständig	Fast sofort Fällung, nur ganz partielle Hydrosolbildung
b)	Endfällung ganz scharf, bei 2 ccm nicht ganz vollständig, bei 10 ccm vollständig	Wie a
c)	Endfällung bei 2 ccm scharf, aber unvollständig. Durch Ueberschuß an $Ag^{\cdot}$ erst vollständig, bei 18 ccm partielle Fällung etwas zu zeitig	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung tritt bei raschem Ueberschreiten des Reaktionsendes gar nicht ein, bei vorsichtigem Titrieren Endfällung etwas zu zeitig

	A	B
d)	Bei 2 ccm Endfällung scharf, bei 10 ccm etwas zu zeitig, nachdem schon vorher partielle Fällung eingetreten ist	Bei 2 ccm meist gar keine Endfällung, bei 10 ccm ebenso, wenn das Reaktionsende rasch überschritten wird, sonst Fällung nur sehr unvollkommen. Bei HJ scharf und vollständig
e)	Endfällung scharf, bei 2 ccm unvollständig, bei 10 ccm vollständig	Endfällung tritt überhaupt nicht ein, nach sehr langem Stehen nur sehr geringe Fällung. Bei HJ scharf, aber unvollständig
f)	Endfällung scharf, bei 2 ccm sehr unvollständig, bei 10 ccm ziemlich vollständig	Keine Endfällung, auch bei langem Stehen nicht. Bei HJ scharf, aber unvollständig
g)	Endfällung äußerst scharf. Bei HJ stark verzögert und gering	Endfällung äußerst scharf. Bei HJ stark verzögert und gering
h)	Keine Endfällung	Keine Endfällung. B etwas mehr opalisierend als A

4. KJ + Ag $(NH_3)_4$ NO_3 mit überschüssigem Ammoniak

	A	B
a)	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung gut	Sofort Fällung
c)	Wie a	Wie a
d)	Wie a	Wie a
f)	Endfällung verzögert	Kurze Zeit Hydrosolbildung, aber sehr bald Fällung
g)	Endfällung bei 3 ccm um 1 ccm verzögert	Fällung tritt bei 4 ccm schon nach ungefähr 1 ccm ein

5. KSCN + $AgNO_3$

	A	B
a)	Sofort Fällung	Sofort Fällung
b)	Gute Hydrosolbildung, nur ganz wenig Flocken. Endfällung scharf	Gute Hydrosolbildung. Endfällung scharf
c)	Ziemlich vollkommene Hydrosolbildung, sonst wie b	Wie b

d)	Vollkommene Hydrosolbildung, nur ganz unwesentliche Ausscheidung an der Oberfläche. Endfällung scharf	Vollkommene Hydrosolbildung, nur ganz geringe Ausscheidung an der Oberfläche. Endfällung scharf
e)	Wie d	Wie d
f)	Wie d und e	Wie d und e
g)	Keine Endfällung	Keine Endfällung

6. KCN + $AgNO_3$

	A	B
	Hier bildet sich zunächst das komplexe Ion $Ag(CN)_2'$, welches erst, nachdem die Reaktion $Ag^{\cdot} + 2\,KCN$ beendet ist, durch überschüssige $Ag^{\cdot}$ in AgCN zersetzt wird. Die Beschreibung der Erscheinungen beginnt erst mit diesem Punkte	Hier bildet sich sofort AgCN
a)	Ausgezeichnete Hydrosolbildung neben ganz geringer Fällung. Endfällung scharf, aber nicht ganz vollständig	Sofort Fällung
b)	Endfällung ziemlich scharf, aber unvollständig. 0,1 ccm Ueberschuß an $Ag^{\cdot}$ macht sie vollständig	Wie a
c)	Endfällung etwas verzögert (bei 2 ccm KCN-Lösung um 0,2 ccm, bei 5 ccm KCN-Lösung um 0,1 ccm) und unvollständig	Wie a
d)	Wie c	Wie a
e)	Endfällung bei 2 ccm scharf, genau und fast vollständig, bei 10 ccm um 0,15 ccm zu spät	Etwas später, aber sehr ba[illegible] flockige Fällung
f)	Endfällung bei gutem Umschütteln scharf und richtig, aber unvollständig	Wie a

g)	Endfällung stark verzögert	Bald Fällung
h)	Erst bleibt die Lösung klar und die Hydrosolbildung tritt ziemlich spät ein (Zeichen der Löslichkeit des AgCN), Fällung erst durch beträchtlichen Ueberschuß an Ag˙	Ungefähr nach Zusatz der Hälfte der nötigen Menge an KCN tritt Fällung ein

7. HCN + $AgNO_3$

Bei dieser Reaktion ist Hydrosolbildung weder im Falle A noch B in höheren Konzentrationen zu bemerken. Höchtens von $^1/_{40}$-normal Lösungen an tritt im Anfange der Reaktion, aber ganz vorübergehend, das Hydrosol auf.

8. OH′ + Ag˙ (KOH + $AgNO_3$)

	A	B
a)	Sofort, namentlich beim Schütteln, Fällung, aber unvollkommen, nebenbei Hydrosolbildung, mit dem Reaktionsende ist die Fällung vollständig	Wie a
b)	Wie a, nur Fällungsbeginn später als bei a und auch bei c, auch am Reaktionsende ist die Fällung nicht ganz vollständig	Wie a, Fällung auch am Reaktionsende nicht vollständig, sondern erst durch überschüssige OH′
c)	Wie a und b, Fällungsbeginn bei 5 ccm OH′-Lösung nach ca. 0,5 ccm Ag˙	Wie a
d)	Wie b	Fällung nach 3—4 Tropfen OH′
e)	Vollkommene Hydrosolbildung. Bei 2 ccm OH′-Lösung Fällung nach 1,7 ccm. Bei 10 ccm OH′-Lösung Fällung nach 6,65 ccm, aber unvollständig, wird erst beim Stehen vollständig	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung. Bei 3 ccm Ag˙-Lösung Fällung schon nach 2 ccm, bei 10 ccm schon nach 3 ccm ca., aber unvollkommen

f)	Wie e	Fällung bei 2 ccm nach 1,7 ccm, bei 10 ccm nach 4,7 ccm, aber unvollkommen
g)	Fällung bei 2 ccm nach 1,8 ccm, bei 10 ccm nach 7,2 ccm, aber unvollkommen	Fällung bei 2 ccm nach 1,5 ccm, bei 10 ccm nach 4 ccm, aber unvollkommen

9. $\frac{1}{2}$ $Na_2CO_3 + AgNO_3$

	A	B
a)	Zunächst Hydrosolbildung, sehr bald aber bräunliche, flockige Fällung	Zunächst Hydrosolbildung, sehr bald Fällung weißgelber Flocken
b)	Vollkommene Hydrosolbildung (bräunlich), Fällung bei 2 ccm nach 0,7 ccm, bei 10 ccm nach Zusatz von 1,5 ccm feine Trübung, nach 3,5 ccm flockige Fällung	Wie a
c)	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung (bräunlich), feine Trübung entsteht bei 10 ccm Na_2CO_3 schon nach 5 ccm, also nach ¼ des nötigen Zusatzes	Wie a, Fällung bei 10 ccm A. schon nach 1,2 cm Na_2CO_3
d)	Erst bräunliches, dann gelblichweißes Hydrosol, bei 2 ccm Endfällung scharf und genau, bei 10 ccm um 0,1 ccm zu zeitig, nachdem vorher feine Trübung	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung, bald aber Fällung
e)	Endfällung bei 2 ccm um 0,2 ccm verzögert, bei 10 ccm um 0,3 ccm zu spät sehr unvollkommene Fällung; erst großer Ueberschuß an Ag˙ macht sie annähernd vollständig	Endfällung bei 2 ccm um 0,5 ccm zu zeitig, bei 10 ccm schon nach 2 ccm
f)	Am Ende der Reaktion nur feine Trübung, bei längerem Stehen erst unvollkommene flockige Fällung	Fällung zu zeitig, namentlich bei Schütteln

)	Endfällung nicht vorhanden, selbst durch Ueberschuß an Ag˙ höchstens feine Trübung	Bald feine Trübung, Fällung bei 2 ccm nach ca. 1,5 ccm, bei 10 ccm nach 4,8 ccm
)	Endfällung nicht vorhanden, auch kein Auftreten einer feinen Trübung	In der Mitte der Reaktion Auftreten einer feinen Trübung, aber auch bei längerem Stehen nach Beendigung der Reaktion keine flockige Fällung

10. $^1/_2\ CrO_4'' + Ag^{\cdot}$

	A	B
)	Sofort Fällung	Sofort Fällung
)	Nur ganz im Anfange Hydrosolbildung, sehr bald Fällung	Nur die ersten Tropfen bilden das Hydrosol, sehr bald Fällung
)	Zunächst vollkommene Hydrosolbildung, bald Auftreten einer feinen Trübung, Endfällung tritt nur bei heftigem Umschütteln einigermaßen erkennbar ein	Wie b
)	Wie c	Wie b und c
)	Wie vorher	Wie vorher

11. $^1/_2\ Na_2S + AgNO_3$

	A	B
	Jeder Tropfen erzeugt zunächst eine braune Färbung, dann scheidet sich aber sofort grobflockige Fällung aus	Wie a
	Nur die ersten Tropfen bilden das Hydrosol, dann grobflockige Fällung, gegen Ende der Reaktion wieder etwas Hydrosolbildung bemerkbar	Wie a
	Wie b	Wie a und b
	Wie vorher	Wie vorher
	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Endfällung scharf und annähernd vollständig	Nur die ersten 3—4 Tropfen bilden das Hydrosol, dann namentlich beim Schütteln vollkommene Fällung

f) Wie e	Zunächst wie e, im späteren Verlaufe der Reaktion tritt wieder etwas Hydrosolbildung ein, und namentlich durch überschüssiges Na_2S
g) Wie vorher, Endfällung scharf, aber nicht ganz vollständig	Fällung bei 2 ccm schon nach Zusatz von 1 ccm Na_2S
h) Endfällung nur minimal verzögert	Fällung auch noch vor dem Reaktionsende

12. $^1/_3$ $Na_2HPO_4 + AgNO_3$ und $^1/_3$ $Na_3PO_4 + AgNO_3$

A	B
a) Fast sofort Fällung	Fast sofort Fällung
b) Zunächst ausgezeichnete Hydrosolbildung, dann bald feine Trübung, flockige Endfällung äußerst scharf	Zunächst Hydrosolbildung. Endfällung tritt viel zu zeitig ein
c) Ausgezeichnete Hydrosolbildung, Endfällung äußerst scharf	Wie b
d) Wie c	Vollkommene Hydrosolbildung, bei 10 ccm Endfällung scharf, bei 2 ccm nicht sehr scharf
e) Endfällung ungeheuer verzögert, bei Na_3PO_4 Endfällung scharf	Sehr bald feine Trübung. Endfällung zu zeitig
f) Keine Endfällung, auch durch überschüssiges $Ag^{\cdot}$ nicht	Keine Endfällung
g) Wie f	Wie f

Wird im Falle A der Lösung des Trinatriumphosphates noch eine geringe Menge Alkali im Ueberschusse zugesetzt, z. B. bei c zu 5 ccm 1 ccm $^1/_{10}$-normal KOH, so wird in diesem Falle die Endfällung nur 1,2 ccm verzögert, während sie bei e durch Zusatz von 0,25 ccm $^1/_{10}$-normal KOH zu 4 ccm Na_3PO_4-Lösung überhaupt ganz ausbleibt. Im Falle B wird die Gelbildung durch Alkalizusatz bedeutend beschleunigt, so daß sie viel vor dem Reaktionsende eintritt (vgl. Tab. 13).

13. $1/3\ Na_2HAsO_4 + AgNO_3$

	A	B
a)	Zunächst ausgezeichnete Hydrosolbildung, bei 5 ccm aber Endfällung schon nach 3,3 ccm	Sofort flockige Fällung
b)	Wie a	Fällung bei 2 ccm nach 0,5 ccm
c)	Wie a und b	Wie b
d)	Wie vorher	Fällung bei 5 ccm nach 1,0 ccm
f)	Endfällung bei 5 ccm nach 4,2 ccm	Hydrosolbildung. Endfällung bei 2 ccm nach 1,2 ccm
g)	Endfällung beinahe scharf, vorher aber schon starke feine Trübung	Endfällung bei 5 ccm um mehr als 1 ccm zu zeitig

Ein Zusatz von überschüssigem Alkali zur Lösung des arsensauren Natriums, so daß außer diesem noch freie OH'-Ionen auftreten, ändert im Falle A an a nichts, dagegen wird bei d die Endfällung um 0,6 ccm über das Reaktionsende hinaus verzögert und ist nur sehr gering, bei f bleibt die Endfällung ganz aus. Im Falle B führt ein Alkalizusatz zum arsensauren Salz die Fällung nur noch viel früher herbei, als es mit dem sekundären Salze geschieht.

14. $1/3\ Fe(CN)_6''' + Ag^{\cdot}$

	A	B
a)	Ausgezeichnete Hydrosolbildung. Bei 10 ccm feine Trübung nach 9,3 ccm, Endfällung um 0,2—0,3 ccm zu zeitig, durch nachträglichen Zusatz von $Fe(CN)_6'''$ wird langsam das Hydrosol zurückgebildet	Schon der erste Tropfen $Fe(CN)_6'''$ erzeugt dickflockige Fällung. Ueberschüssiges $Fe(CN)_6'''$ bildet rasch das Hydrosol zurück
b)	Wie a. Endfällung schärfer	Wie a
c)	Wie a	Wie a und b
d)	Wie b	Wie vorher
e)	Fällung tritt erst durch ungeheuren Ueberschuß an $Ag^{\cdot}$ ein	Wie vorher
f)	Endfällung ziemlich scharf	Wie vorher

	A	B
g)	Fällung erst durch Ueberschuß an $Ag^{\cdot}$	Fällung tritt ein klein wenig später als vorher ein, also kurze Zeit Hydrosolbildung
h)	Wie g	Wie g

15. $^1/_4$ $Fe(CN)_6^{''''} + Ag^{\cdot}$

	A	B
a)	Wenn sehr langsam unter gutem Schütteln die $Ag^{\cdot}$-Lösung eintropft, entsteht zunächst ausgezeichnet das Hydrosol, bald tritt eine feinflockige Fällung auf, die eigentliche Ausflockung erst gegen Ende der Reaktion. Ueberschüssiges $Fe(CN)_6^{''''}$ bildet das Hydrosol zurück	Es treten sofort dicke Flocken auf, die sich durch überschüssiges $Fe(CN)_6^{''''}$ in das Hydrosol ver-verwandeln
b)	Wie a	Wie a
c)	Hier ist nicht so peinliche Vorsicht wie bei a nötig, im übrigen wie a und b	Wie a und b
d)	Beginn der feinen Flockung bei 2 ccm nach 1,5 ccm, bei 10 ccm nach 7,7 ccm, Endfällung zu zeitig	Wie vorher
e)	Bei 2 ccm am Ende der Reaktion nur feine Trübung, erst durch Ueberschuß grobflockige Fällung. Bei 10 ccm erst nach 13 ccm feine Trübung und nach 16—17 ccm Fällung	Wie vorher
f)	Endfällung ziemlich scharf, vorher feine Trübung	Wie vorher
g)	Endfällung scharf, bei 10 ccm vorher ein wenig feine Trübung	Etwas später bildet sich hier die dickflockige Fällung als vorher
h)	Nur sehr schwach opalisierende Flüssigkeit, aber Endfällung scharf, aber unvollständig."	Wie g

Zweite Klasse

Methoden, bei denen die Ionenkonzentrationen keinen bestimmten Bedingungen entworfen sind. Die Stabilität der gebildeten Kolloide wird durch Gegenwart von Schutzkolloiden gesichert.

A. Die Schutzkolloide werden von vornherein in freiem Zustande zugesetzt.

8. *Gelatine und Zucker als Schutzkolloid (Lobry de Bruyn [262, 274], Küspert [278])*

Lobry de Bruyn schreibt darüber unter anderem:

„Unter den Substanzen mit denen ich gearbeitet habe, sind metallisches Quecksilber, Silber und Gold, Sulfide und Hydroxyde der Schwermetalle, Silberchromat, Berlinerblau, Ferrozyanide von Kupfer und Zink, Bleijodid, Mangansuperoxyd, Kupferoxydul. Ich habe hier in erster Linie farbige Körper zitiert, zuerst weil Versuche mit solchen Substanzen am meisten instruktiv sind, sodann auch deshalb, weil einige unter ihnen verschiedene Farben im durchfallenden und reflektierten Lichte aufweisen.

Die Arbeitsmethode ist die folgende. Eine warme Lösung von reinster käuflicher Gelatine in vier Gewichtsteilen Wasser wird zunächst mit Hilfe eines Büchner'schen Trichters filtriert. Die erkaltete feste Masse wird in kleine Stücke (etwa 2 cm) geschnitten. Dieselben werden während einiger Tage mit mehrmals erneutem Wasser ausgelaugt, damit die diffusablen Körper (besonders die Chloride) beseitigt werden. Diese gereinigten Stückchen enthalten etwa 20 Proz. Gelatine, können mehrere Monate in mit Chloroform versetztem Wasser aufbewahrt werden. In den meisten Fällen habe ich eine Gelatinelösung von 10 Proz., gemischt mit dem gleichen Volumen einer Salzlösung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$-normal, verwendet. Man erhält also Lösungen von 5 Proz. Gelatine und $^1/_{20}$ bis $^1/_{40}$-normal Salz. Bisweilen habe ich auch Lösungen mit 10 bis 15 Proz. Gelatine benutzt."

Küspert hat gefunden, daß, wenn man zu einer wässerigen Lösung gereinigten Azetylens, die 0,2 Proz. oder mehr Gelatine enthält, eine geringe Menge ammoniakalisches Kupferchlorür setzt, eine tiefrote durchsichtige Lösung erhalten wird. Rein hochrote Lösungen erzielt man dann, wenn durch Zusatz von Hydroxylaminsulfat zur Kuproammoniaklösung deren Oxydation verhindert wird.

Bei Anwesenheit von Kupriammoniak entstehen nach Braun nuancierte Töne. Das Erstarren der Gelatine und wiederholtes Ver-

flüssigen derselben durch gelindes Erwärmen ändert nichts an dem kolloiden Zustand des Azetylenkupfers. Mit der Zeit tritt — ohne Trübung oder Abscheidung fester Partikelchen — Rauchbraunfärbung auf, vielleicht veranlaßt durch Oxydation des Azetylidkohlenstoffs zu dem von Söderbaum[79]) als „Humoidsubstanz" bezeichneten kohleähnlichen Körper."

Zucker (Rohrzucker) wirkt nur in sehr konzentrierter Lösung schützend ein und dann auch weniger ausgesprochen als Gelatine.

Silberchromat

„Zuckerlösung I von 65 Proz., II von 50 Proz., III von 25 Proz., K_2CrO_4- und $AgNO_3$-Lösung $^1/_{10}$-n. Je 1 ccm der Chromat- und Silberlösung, mit 10 ccm Wasser verdünnt, geben gemischt eine undurchsichtige, bei durchfallendem Lichte violettrot erscheinende Trübung.

Je 1 ccm der Chromat- und Silberlösung wurden mit je 10 ccm der Zuckerlösungen I, II und III verdünnt und dann gut und schnell gemischt.

Bei I findet die Umsetzung etwas langsamer statt als in reinem Wasser; es entsteht keine sichtbare Trübung, sondern eine durchsichtige rote Flüssigkeit; bei durchfallendem Lichte zeigt sich keine violette Farbe. Eine sichtbare Trübung entsteht beim Stehen sehr langsam.

Bei II und III, welche untereinander keine große Differenz zeigen, trat eine sichtbare Trübung zwar auf, aber viel weniger stark als beim Versuch mit wässeriger Lösung. Die Undurchsichtigkeit nimmt deutlich zu beim Stehen, und zwar merkbar scheller als bei I."

Chlorsilber

„Die Lösungen waren von gleicher Konzentration wie beim Silberchromat. Die Differenz zwischen wässeriger Lösung und Zuckerlösung I ist sehr deutlich. Letztere bleibt längere Zeit durchsichtig und wenig opaleszent; nach und nach, viel schneller beim Erwärmen, wird die Undurchsichtigkeit größer — eine Erscheinung, welche ganz analog ist den „Reifen" der photographischen Gelatinemasse, wiewohl sie hier weniger ausgesprochen zutage tritt. Auch bei Anwendung der Zuckerlösungen II und III ist eine Differenz gegenüber der rein wässerigen Lösung wahrnehmbar; auch die Erscheinung des „Reifens" ist noch erkennbar, aber nur in geringem Grade; bald tritt die Bildung von flockigem Chlorsilber ein.

---

[79]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 30, 760 u. 814 (1897)

Es ist übrigens bekannt, daß auch in rein wässeriger Lösung und bei Abwesenheit eines Ueberschusses von einem der Salze, besonders beim Bromsilber, die sichtbare und vollständige Abscheidung des Präzipitats einige Zeit ausbleiben kann."

9. Gummi, Kasein und Glyzerin als Schutzkolloide (Müller u. Artmann [294])

Werden die Sulfide von Arsen, Kadmium oder Silber aus den entsprechenden Salzlösungen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Gummi oder Kasein gefällt, so entstehen kolloide Lösungen.

„Gibt man zu 40 ccm einer 0,06 prozentigen Lösung von kristallisiertem Nickelnitrat in Wasser 5 ccm gelbes Schwefelammonium, so färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelbraun, ohne NiS ausfallen zu lassen, nach 24 stündigem Stehen hat sich aber alles NiS als schwarzer Niederschlag abgeschieden. Nimmt man dagegen Glyzerin als Medium, so fallen auch nach mehrwöchentlichem Stehen keinerlei sichtbare feste Teilchen aus. Ebenso kann man kolloides Schwefelkobalt erhalten. Eisensulfid hält sich nur einige Tage in sehr verdünnter Lösung (0,0028 g Fe in 100 ccm), bei höherer Konzentration beginnt sich das Sulfid abzusetzen. Eine Mischung von Zinksulfat mit Glyzerin und Schwefelammonium bleibt anfangs völlig klar, zeigt erst nach einigen Stunden eine zunehmende milchige Trübung, und nach drei Tagen scheidet sich ZnS in zarten Flocken aus."

10. Eiweißkörper als Schutzkolloide (von Heyden)

„Verfahren zur Herstellung fester wasserlöslicher Halogenquecksilberoxydulsalze in kolloider Form enthaltender Präparate (283).

Das Verfahren besteht darin, daß man wasserlösliche Quecksilberoxydulsalze in Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen und deren Abbauprodukten in Lösungen mit Halogensalzen umsetzt und aus den entstandenen Lösungen die kolloiden Halogenquecksilberoxydulsalze in geeigneter Weise, z. B. durch Eindunsten, abscheidet. Das wasserlösliche Quecksilberchlorür ist ein weißgraues Pulver, welches sich in Wasser im Verhältnis 1 : 50 zu einer milchähnlichen Flüssigkeit löst. In Alkohol, Alkohol und Aether, Benzol, in Chloroform ist es unlöslich. Aus der wässerigen Lösung fällen Säuren einen Niederschlag, der durch Zugabe von Alkali sich wieder zur Lösung bringen läßt. Das wasserlösliche Quecksilberjodür ist ein grünlich-

gelbes, geruchloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer gelbgrünen Flüssigkeit von neutraler Reaktion löst. Das Quecksilberbromür besitzt ähnliche Eigenschaften."

„Verfahren zur Herstellung eines festen wasserlöslichen Silberchromats in kolloider Form enthaltenden Präparats (284).

Führt man die auf nassem Wege zur Entstehung von Silberchromat führenden Reaktionen in Gegenwart von Eiweißkörpern oder deren Abbauprodukten aus, so entstehen Lösungen. Diese reinigt man durch Dialyse oder durch Fällen mit Säure und Wiederauflösen des Niederschlags durch geringe Mengen Alkali. Die Lösung reagiert neutral, ist aber auch bei alkalischer Reaktion beständig. Aus der Lösung wird das Silberchromat durch einfaches Eindunsten in fester wasserlöslicher Form gewonnen."

B. Die Schutzkolloide werden durch die kolloidbildende Reaktion selbst gebildet oder in Freiheit gesetzt.

11. Paal's Lysalbin- und Protalbinsäuremethode

Diese Methode ist schon in dem speziellen Teil der Reduktionsmethoden erörtert worden. Das Verfahren zur Herstellung von kolloidem Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd wurde dort mit Paals eignen Worten ausführlich beschrieben. An dieser Stelle werde ich die Verfahren zur Herstellung von kolloidem Wismutoxyd, kolloiden Oxyden der Schwermetalle, des Kobalts, des Nickels, des Eisens und des Mangans sowie von kolloidem Eisenarsenat und kolloiden Silbersalzen angeben.

„Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloider Form enthaltenden Substanzen (264).

Das Verfahren besteht darin, daß man Natriumsalze von Eiweißspaltprodukten mit bestimmten Mengen löslicher Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlensauren oder ätzenden Alkalien versetzt und die so gebildeten kolloiden Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt. Der Gehalt der Präparate an Wismutoxyd hängt in erster Reihe von angewendeten Mengen des Wismutsalzes ab, es üben aber auch die als Ausgangsmaterial gewählten Eiweißprodukte und die Arbeitsbedingungen einen Einfluß auf den Gehalt der Präparate an Wismutoxyd aus. Bei Verwendung von Eiweißspaltprodukten [illegible]

niedrigem Molekulargewicht, die daher ein größeres Alkalibindungsvermögen besitzen, können auch Präparate mit einem Wismutgehalt bis zu 40 Proz. erhalten werden. Die in der Patentschrift genauer beschriebenen Präparate aus lysalbinsaurem Natrium enthalten 11, bez. 20 Proz. Wismut; sie stellen helle, gelbe bis braungelbe Pulver dar; die in Wasser mit gelblicher Farbe löslich sind."

„Verfahren zur Darstellung von die Oxyde, bezw. Hydrosole von Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan in kolloider Form enthaltenden Substanzen (266).

Zu ihrer Darstellung werden die Natriumsalze der Eiweißspaltungsprodukte mit der wässerigen Lösung des betreffenden Schwermetallsalzes so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man kann diesen nun entweder sofort in überschüssiger Natronlauge lösen und die Lösung durch Dialyse von überschüssiger Lauge und Natriumsalz befreien oder den Niederschlag abfiltrieren, auswaschen und in der eben zur Lösung ausreichenden Menge Alkali aufnehmen. Durch vorsichtiges Eindampfen, am besten im Vakuum, gewinnt man die Produkte in fester wasserlöslicher Form. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darstellung von kolloidem Eisenhydroxyd und Kobalthydroxyd; außerdem sind Nickelhydroxyd und Manganhydroxyd erwähnt. Besonders geeignet sind für die Darstellung der Kolloide die Alkalisalze der Protalbinsäure. Die Na-Salze der Lysalbinsäure und der künstlichen Albumosen (z. B. Pepton Witte) halten gewisse Oxyde, speziell des Eisens, schwierig oder gar nicht in kolloider Lösung."

„Verfahren zur Gewinnung von wasserlöslichen, arsensaures Eisen in kolloider Form enthaltenden Präparaten (277).

Das Verfahren besteht darin, daß man eine wässerige ammoniakalische Lösung von arsensaurem Eisen mit einer wässerigen Lösung von Alkali- oder Ammoniumsalzen der Protalbin- und Lysalbinsäure oder mit einer Lösung von Albumosen versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat, zweckmäßig im Vakuum, zur Trocke eindampft. Bei Anwendung von protalbinsaurem Natrium erhält man ein Präparat, das 4,14 Proz. Arsen und 1,35 Proz. Eisen enthält."

Kolloides Silberkarbonat

Die Darstellung der nachstehend beschriebenen Präparate von kolloidem Silberkarbonat geschah entweder durch Fällen von pro-

talbin- oder lysalbinsaurem Natrium, wobei hochprozentige Salze verwendet wurden, mit der dem Natriumgehalt äquivalenten Menge Silbernitrat und Auflösen des abfiltrierten Silbersalzes in Sodalösung, oder durch abwechselnden Zusatz von Silbernitrat und Natriumkarbonat bis zur Bildung eines nicht mehr in Soda löslichen Niederschlages. Nach letzterer Methode entstanden Produkte mit etwas höherem Silberkarbonatgehalt, doch wurde niemals die Höhe des Silbergehaltes wie bei den auf analoge Weise dargestellten Präparaten von kolloidem Silberoxyd (über 70proz. Ag) erreicht. Die auf die eine oder andere Art erhaltenen kolloiden Lösungen wurden mittels Dialyse gegen destilliertes Wasser gereinigt. Dabei ergab sich, daß die ersten Diffusate im Gegensatz zu denen des kolloiden Silberoxyds geringe Mengen Silber enthielten. Ein ähnliches Verhalten hatte sich auch seinerzeit bei der Darstellung des kolloiden Quecksilberoxyds bemerkbar gemacht. Die Ursache dürfte in beiden Fällen die gleiche sein und darauf beruhen, daß die Umwandlung des Schwermetallsalzes in kolloides Silberkarbonat bezw. Quecksilberoxyd nicht sofort quantitativ erfolgt, sondern ein Rest des Schwermetallsalzes erst allmählich in das Kolloid übergeht.

Nach beendigter Dialyse wurden die Lösungen von kolloidem Silberkarbonat zuerst bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingeengt und dann im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Die Kolloide resultierten in Gestalt glänzender Lamellen, die im reflektierten Lichte schwarz, im durchfallenden Lichte gelbbräunlich gefärbt erschienen.

Die dunkle Färbung der Präparate ist dadurch bedingt, daß während der Dialyse, die sich nicht umgehen läßt und mehrere Tage in Anspruch nimmt, ein sehr geringer Teil des Silberkarbonats zu kolloidem Silber reduziert wird, das hinreicht, die Eigenfarbe des Karbonats zu verdecken. Frisch dargestellte Lösungen von kolloidem Silberkarbonat sind im auffallenden Lichte milchig weiß und undurchsichtig, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht hellgelbbraun und vollkommen klar. Daß die Menge des in den festen Präparaten vorhandenen kolloiden elementaren Silbers ganz geringfügig ist, geht aus den Kohlensäurebestimmungen hervor, die meist etwas mehr Kohlendioxyd ergaben, als dem vorhandenen Silber entsprach, so daß also dieser Ueberschuß an Kohlensäure an Alkali gebunden sein mußte.

Die Bestimmung des Silbers, Natriums und Kohlendioxyds geschah in folgender Weise.

Bei 100° in vacuo getrocknete und abgewogene Mengen der Präparate wurden im Porzellantiegel vorsichtig verkohlt, die Kohle mit Wasser extrahiert und das in Lösung gegangene Alkali als Natriumsulfat bestimmt. Der kohlige Rückstand wurde geglüht, wobei elementares Silber hinterblieb.

Zur Kohlensäurebestimmung wurde die getrocknete und abgewogene Substanz in ein Kölbchen gebracht, das mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung ging ein Tropftrichter, der die zur Zersetzung nötige verdünnte Schwefelsäure enthielt. Durch die beiden anderen Bohrungen gingen Röhren, durch welche von Kohlensäure befreite Luft hindurchgesaugt wurde. Das Gasableitungsrohr stand in Verbindung mit einem Chlorkalziumrohr und einem Liebig'schen Kaliapparat, dessen Gewichtszunahme die Menge des Kohlendioxyds ergab. Die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure wurde durch vorsichtiges Erwärmen befördert.

a) Kolloides Silberkarbonat mit protalbinsaurem Natrium

I. 3 g protalbinsaures Natrium wurden in Wasser gelöst, mit der dem Natriumgehalt entsprechenden Menge Silbernitrat gefällt und der Niederschlag mit überschüssiger Sodalösung bei gelinder Wärme digeriert, wobei er rasch in Lösung ging. Die durch Diffusion gegen Wasser gereinigte milchige Flüssigkeit lieferte nach dem Eindunsten im luftverdünnten Raum fast schwarze, lebhaft glänzende Lamellen, die beim Uebergießen mit Mineralsäure Kohlensäure entwickelten.

0,5763 g Sbst.: 0,099 g Ag, 0,0698 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 17,17, Na 3,92.

17,17 Proz. Ag entsprechen 21,93 Proz. Ag_2CO_2.

Das Präparat erwies sich nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung noch leicht und vollständig in kaltem Wasser löslich. Setzt man zur wässerigen Lösung etwas Ammoniak, so tritt Aufhellung ein, und das milchige Aussehen der Flüssigkeit verschwindet, da nun eine echte Lösung von Silberkarbonat in Ammoniak entstanden ist. Die Lösung ist noch schwach bräunlich gefärbt infolge Anwesenheit einer sehr geringen Menge kolloiden Silbers (siehe oben).

Gegen Neutralsalze zeigte die Lösung folgendes Verhalten: 10prozentige wässerige Kochsalzlösung in großem Ueberschuß bringt in der Kälte keine Veränderung hervor. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit weiß-milchig durch Umsetzung des Karbonats in kolloides

Chlorsilber (siehe unten). Ausflockung findet auch in der Wärme nicht statt. Gesättigte Kochsalzlösung zeigte dasselbe Verhalten. 10 prozentige Natriumphosphatlösung bewirkte ebenfalls weder bei Zimmertemperatur noch beim Erhitzen Fällung. Nach dem Erwärmen zeigte jedoch die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte rötliche Färbung. 10 prozentige Chlorkalziumlösung scheidet erst in der Wärme einen schwarzbraunen flockigen Niederschlag ab.

II. Zur Darstellung eines silberreicheren Produktes wurde die Lösung von 1 g protalbinsaurem Natrium abwechselnd mit Silbernitrat und Sodalösung bis zur beginnenden Bildung eines bleibenden Niederschlages versetzt. Die Gewinnung des festen Hydrosols geschah in der oben angegebenen Weise. Es resultierten schwarzbraune glänzende Lamellen.

0,292 g Sbst.: 0,0897 g Ag. — 0,1582 g Sbst.: 0,0198 g Na_2SO_4. -- 0,3182 g Sbst.: 0,0239 g CO_2.

Gef. Ag 30,71, Na 4,05, CO_2 7,51.

Der gefundenen Silbermenge entsprechen 6,25 Proz. CO_2. Da der Kohlensäuregehalt höher gefunden wurde, muß ein Teil desselben auch an Natrium gebunden sein. Das Präparat enthält 39,2 Proz. Silberkarbonat.

Nach einjähriger Aufbewahrung war die Substanz in kaltem Wasser nicht mehr ganz löslich. Auf Zusatz eines Tropfens Sodalösung ging auch der Rückstand in Lösung. Nach einem weiteren Jahre war ein geringer Teil des Präparates dauernd unlöslich geworden. Gegen Neutralsalze erwies es sich etwas empfindlicher als Präparat I. Gesättigte Kochsalzlösung gibt in der Wärme eine feinflockige Fällung des Hydrogels von Chlorsilber, welches organische Substanz adsorbiert enthält, ebenso erzeugt auch 10 prozentige Natriumphosphatlösung beim Kochen einen dunklen flockigen Niederschlag; das Filtrat ist rötlich gefärbt. 10 prozentige Chlorkalziumlösung im großem Ueberschuß bewirkte schon in der Kälte feinflockige Fällung.

b) Kolloides Silberkarbonat mit lysalbinsaurem Natrium

I. Die 40° warme Lösung von 1 g lysalbinsaurem Natrium wurde mit der dem Natriumgehalt äquivalenten Menge Silbernitrat gefällt, das hellgelbe Silbersalz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 30—40° in sehr verdünnter Sodalösung aufgenommen. Die weitere

Reinigung der milchigen Flüssigkeit und die Darstellung des Hydrosols in fester Form geschahen in der schon angegebenen Art. Es wurden 0,7 g dunkelrotbraune, glänzende, spröde Lamellen erhalten, die sich leicht in Wasser mit im durchfallenden Lichte dunkelgelber Farbe lösten. Im auffallenden Lichte erschien die Lösung infolge eines geringen Gehalts an kolloidem Silber fast schwarz und undurchsichtig. Die wässerige Lösung wurde weder durch Alkohol noch durch Essigsäure, wohl aber durch Salzsäure gefällt.

0,2931 g Sbst.: 0,0438 g Ag.

Gef. Ag 14,94 Proz., entsprechend 19,09 Proz. Ag_2CO_3.

Nach zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Präparat noch leicht und vollständig in Wasser. Auf Zusatz von Ammoniak trat starke Aufhellung ein, so daß die Lösung durchsichtig und nur mehr gelbbraun gefärbt erschien.

II. 1 g lysalbinsaures Natrium (mit höherem Natriumgehalt) wurde in der vorstehend angegebenen Weise mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag, ohne abzufiltrieren, in wenig Natriumkarbonatlösung aufgenommen. Es entstand eine fast weiße milchige Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte klar und gelb gefärbt war. Das feste Hydrosol bildete braunschwarze Lamellen, deren Lösung im durchfallenden Lichte dunkelbraun erschien. Die Substanz entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, reichlich Kohlensäure.

0,3314 g Sbst.: 0,0791 g Ag und 0,0266 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 23,86, entsprechend 30,48 Proz. Ag_2CO_3, Na 2,59 Proz.

Nach zweijährigem Stehen im verschlossenen Röhrchen war die Substanz noch spielend leicht mit den ursprünglichen Eigenschaften in Wasser löslich. Zusatz von Ammoniak bewirkte starke Aufhellung. Durch 10 prozentige und gesättigte Kochsalzlösung wird das Hydrosol auch nicht beim Aufkochen gefällt; es tritt nur Umwandlung in kolloides Chlorsilber ein. 10 prozentige Natriumphosphatlösung erzeugt beim Kochen eine Farbenänderung nach rotbraun und feinflockige Fällung. 10 prozentige Chlorkalziumlösung führt in kolloides Chlorsilber über, nach einiger Zeit scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag ab.

III. 3 g lysalbinsaures Natrium (mit 10,7 Proz. Natrium) wurden in wässeriger Lösung mit der entsprechenden Menge Silbernitrat gefällt, der Niederschlag abfiltriert, in Natriumkarbonat gelöst und in bekannter

Weise weiter verarbeitet. Schwarze, glänzende, in Wasser leicht lösliche Lamellen. Ausbeute 2,5 g. Die geringe Ausbeute erklärt sich aus dem Umstande, daß das Ausgangsmaterial mit abnorm hohem Natriumgehalt infolge weit vorgeschrittener hydrolytischer Spaltung Natriumsalze enthält, welche mit Silbernitrat wasserlösliche Silbersalze liefern, die, da nur die Fällung weiter verarbeitet wurde, für das kolloide Produkt verloren gingen.

0,7174 g Sbst.: 0,2233 g Ag, 0,0523 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 31,12, Na 2,86 Proz., entsprechend 39,7 Proz. Ag_2CO_3.

IV. 7 g lysalbinsaures Natrium wurden wie das vorstehende Präparat in das Hydrosol des Silberkarbonats übergeführt. Zur Gewinnung eines hochprozentigen Produktes wurde die dialysierte Lösung des Hydrosols nochmals so lange mit Silbernitrat versetzt, als noch Fällung eintrat, wobei sich durch neuerliche Umsetzung mit dem regenerierten lysalbinsauren Natrium lysalbinsaures Silber bildete, das zusammen mit dem bereits vorhandenen kolloiden Silberkarbonat ausfiel. Durch abermalige Behandlung mit verdünnter Sodalösung wurde der Niederschlag wieder in kolloide Lösung gebracht. Das lysalbinsaure Silber setzt sich mit dem Natriumkarbonat zum Hydrosol des Silberkarbonats und lysalbinsaurem Natrium um, die mit dem bereits vorgebildeten kolloiden Silberkarbonat zusammen in Lösung gehen. Die durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindunsten schwarze glänzende Lamellen, die sich leicht in Wasser lösten. Die Ausbeute betrug 8 g.

0,2942 g Sbst.: 0,112 g Ag, 0,0406 g Na_2SO_4. — 0,2808 g Sbst.: 0,0301 g CO_2.

Gef. Ag 38,7, Na 4,41, CO_2 10,68.

Aus dem gefundenen Silbergehalt ergibt sich die Menge des kolloiden Silberkarbonats zu 48,63 Proz., die des Kohlendioxyds zu 7,74 Proz. Der Ueberschuß des letzteren (ca. 3 Proz.) muß daher an Alkali gebunden sein.

Die wässerige Lösung des Präparats gibt mit 10 prozentiger und gesättigter Kochsalzlösung beim Aufkochen unter Umwandlung in kolloides Chlorsilber schwache Trübung; später scheidet sich ein feiner Niederschlag von lysalbinsäurehaltigem Chlorsilber ab.

10 prozentiges Natriumphosphat erzeugt beim Kochen, 10 prozentige Chlorkalziumlösung schon in der Kälte einen dunklen, feinflockigen Niederschlag.

Nach zweijähriger Aufbewahrung war das Präparat noch leicht und vollständig in Wasser von Zimmertemperatur löslich. Auf Zusatz von Ammoniak trat beträchtliche Aufhellung ein.

Kolloides Silberphosphat mit lysalbinsaurem Natrium entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mit überschüssigem Natriumphosphat versetzten Lösung von lysalbinsaurem Natrium. Hierbei erzeugt jeder einfallende Tropfen der Silberlösung einen Niederschlag von Silberphosphat, der sich bei Gegenwart von überschüssigem Alkaliphosphat kolloid löst. Man versetzt die Flüssigkeit mit Silbernitrat bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages, den man durch Zusatz von etwas Natriumphosphat wieder in Lösung bringt. Es resultiert so eine im auffallenden Lichte undurchsichtige Flüssigkeit, die einer gelblichen Milch gleicht, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht klar ist und bräunlichgelbe Farbe besitzt. Durch Diffusion gegen Wasser wird die kolloide Lösung von überschüssigen Salzen befreit und dann bei gelinder Wärme, zuletzt in vacuo, eingedunstet. Aus 3 g lysalbinsaurem Natrium wurden 4 g des Kolloids in Form gelbbrauner, durchscheinender Lamellen erhalten, die sich in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften lösten.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet und die organische Substanz nach Carius zerstört. Aus der so erhaltenen Lösung fällte man das Silber als Chlorsilber und im Filtrat davon die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium. Die Säure wurde als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Das Natrium wurde in einer besonderen Portion nach Abscheidung des Silbers und der Phosphorsäure als Na_2SO_4 zur Wägung gebracht.

0,2854 g Sbst.: 0,149 g AgCl, 0,053 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2328 g Sbst.: 0,0084 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 39,41, Na 1,15, P_2O_5 11,87.

Aus der gefundenen Silbermenge berechnet sich ein Gehalt von 49,7 Proz. Ag_3PO_4, welchem 8,63 Proz. P_2O_5 entsprechen würden. Der gefundene P_2O_5-Gehalt ist aber beträchtlich höher und steht der für das sekundäre Phosphat Ag_2HPO_4 geforderten Menge von 12,95 Proz. P_2O_5 näher. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, daß in dem Präparat das bisher unbekannte Ag_2HPO_4 enthalten ist. Durch weitere Versuche wird sich die Frage voraussichtlich entscheiden lassen.

Die wässerige Lösung des Kolloids wird durch überschüssige 10 prozentige Kochsalzlösung getrübt. Beim Erwärmen verschwindet die Trübung im durchfallenden Lichte; im reflektierten Lichte zeigt sich

die Flüssigkeit weiß-milchig und beim Kochen scheidet sich Chlorsilbergel ab. Gesättigte Kochsalzlösung bewirkt schon in der Kälte eine gelbliche flockige Fällung, die nach kurzer Zeit durch Umwandlung in Chlorsilber weiß wird. 10prozentige Natriumphosphatlösung erwies sich in der Kälte und beim Aufkochen wirkungslos. 10prozentige Chlorkalziumlösung erzeugt eine starke flockige Fällung.

Nach zweieinhalbjähriger Aufbewahrung war das Präparat noch leicht in kaltem Wasser löslich. Im reflektierten Lichte erschien die Lösung milchig, sehr verdünnt zeigte sie schwach bläuliche Fluoreszenz. Auf Zusatz von Ammoniak entstand sofort eine klare, schwach gelbliche Lösung. Partielle Reduktion zu kolloidem Silber hatte also trotz der langen Aufbewahrung nicht stattgefunden.

Kolloides Schwefelsilber

Dieses Kolloid ist schon vor 16 Jahren von Winssinger in Form des flüssigen Hydrosols in starker Verdünnung erhalten worden. Wir bekamen es durch Auflösen von protalbin- oder lysalbinsaurem Silber im Schwefelammonium, wobei kolloides Schwefelsilber und das Ammoniumsalz der betreffenden Säure entstehen. Durch abwechselnden Zusatz von Silbernitrat und Schwefelammonium zum Natriumsalz der Protalbin- und Lysalbinsäure kamen wir zu Produkten mit hohem Gehalt an Schwefelsilberhydrosol. Auch eine zur Gewinnung von hochprozentigem kolloiden Silber und Gold benutzte Methode, die in der Fällung des Kolloids mit verdünnten Säuren besteht, konnte beim Schwefelsilberhydrosol angewendet werden, da sich auch dieses gegen verdünnte Säuren beständig erwies. Nach diesem Verfahren gelangt man, besonders bei Anwendung von lysalbinsaurem Salz, zu sehr hochprozentigen Produkten, da bei der Fällung mit Säuren der größte Teil der Eiweißkomponente in Lösung bleibt und nur ein Teil davon im ausfallenden Schwefelsilberhydrosol adsorbiert enthalten ist. Diese durch Säuren erzeugten Niederschläge verhalten sich wie die analogen Silber- und Goldfällungen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Durch Eindunsten der alkalischen Lösungen erhält man wieder die wasserlöslichen festen Hydrosole.

a) Kolloides Schwefelsilber mit protalbinsaurem Natrium

I. Der in einer Lösung von 1 g protalbinsaurem Natrium in der fünfzehnfachen Menge Wasser durch die entsprechende Menge Silbernitrat erzeugte Niederschlag von protalbinsaurem Silber wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und Schwefelammonium zugegeben, worauf sofort das Salz in Lösung ging und eine im reflektierten Lichte

chwarze undurchsichtige Flüssigkeit entstand, die zur Entfernung des berschüssigen Schwefelammoniums der Dialyse gegen Wasser unterorfen wurde. Da das Amoniumsalz der Protalbinsäure beim Einampfen teilweise dissoziiert, so wurde gegen Ende der Dialyse etwas latriumkarbonat zugesetzt, um so zu dem beständigen Natriumsalz u gelangen. Bei täglich zweimaligem Wechsel des Außenwassers war ie Lösung nach 3 Tagen frei von anorganischen Salzen; sie wurde ann auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme konzentriert und im vakuierten Exsikkator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Wir rhielten so spröde, schwarze, glänzende Flitter und Blättchen, die sich eicht in Wasser lösten. Die Lösung war im reflektierten Lichte fast chwarz und undurchsichtig, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht lunkelgelbbraun gefärbt. Die konzentrierte wässerige Lösung wird lurch Alkohol gefällt, der Niederschlag jedoch auf Zusatz von Wasser vieder gelöst.

0,2405 g Sbst.: 0,059 g AgCl, 0,0769 g $BaSO_4$. — 0,2502 g Sbst.: 0,0122 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 18,46, S 4,36, Na 1,55.

Dem gefundenen Silbergehalt entsprechen 2,73 Proz. Schwefel. Der gefundene Ueberschuß an Schwefel rührt von der schwefelhaltigen organischen Komponente und wahrscheinlich auch von in der Substanz vorhandenem kolloiden Schwefel her, da zum Lösen des Silbersalzes gelbes Schwefelammonium verwendet wurde.

Die wässerige Lösung des Präparates blieb, viermal hintereinander mit verdünnter Salzsäure gefällt und jedesmal wieder durch Zusatz von Ammoniak gelöst, vollkommen unverändert. Eine andere Probe der Lösung wurde mit dem fünffachen Volumen 10prozentiger Kochsalzlösung versetzt, ohne daß selbst beim Kochen Gelbildung eintrat. Als in denselben Mengenverhältnissen gesättigte Kochsalzlösung angewendet wurde, trat beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Abscheidung schwarzer Flocken ein. 10prozentige Natriumphosphatlösung (fünffaches Vol.) verhielt sich wie 10prozentige Kochsalzlösung. 10prozentige Chlorkalziumlösung (fünf Vol.) bewirkte erst beim Kochen Fällung schwarzer Flocken. Nach zweijähriger Aufbewahrung war das Präparat vollständig unverändert geblieben.

b) Kolloides Schwefelsilber mit lysalbinsaurem Natrium

II. Die Darstellung des Produkts geschah in der vorstehend beschriebenen Art.

Die Eigenschaften des festen Hydrosols stimmten mit denen des vorhergehenden Präparats überein.

0,178 g Sbst.: 0,0515 g AgCl, 0,0611 g $BaSO_4$.
Gef. Ag 21,34, S 4,49.

Dem gefundenen Silbergehalt entsprechen 24,5 Proz. Schwefelsilber.

III. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in der 15 fachen Menge Wasser gelöst und nun abwechselnd Silbernitrat und Schwefelammonium so lange zugefügt, bis sich ein bleibender Niederschlag zu bilden anfing. Die Lösung wurde dann filtriert, dialysiert, wobei gegen Ende der Diffusion etwas Natriumkarbonat zugefügt wurde, und dann zur Trockne gebracht.

Schwarze glänzende Lamellen, leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird weder durch Alkohol noch Essigsäure, wohl aber durch verdünnte Mineralsäuren gefällt. Die Fällung ist alkalilöslich.

0,1869 g Sbst.: 0,1097 g AgCl, 0,0877 g $BaSO_4$.
Gef. Ag 44,3, S 6,42.
44,3 Proz. Ag entsprechen 50,7 Proz. Ag_2S

Nach zweijähriger Aufbewahrung war die Substanz noch spielend leicht in kaltem Wasser löslich.

IV. Ein Präparat mit noch höherem Gehalt an Schwefelsilberhydrosol wie das vorige wurde auf folgendem Wege erhalten:

2 g lysalbinsaures Natrium wurden in das Silbersalz übergeführt, dieses in verdünntem Schwefelammonium gelöst, unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat dialysiert und die so gereinigte Lösung abermals so lange mit Silbernitrat versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Diese Fällung besteht aus einem Gemisch von Silbersulfidhydrosol und lysalbinsaurem Silber. Durch nochmaliges Lösen in Schwefelammonium gehen sowohl das bereits vorhandene Ag_2S-Hydrosol wie auch das durch Umsetzung mit dem Alkalisulfid aus dem Silbersalz neu entstandene kolloide Silbersulfid neben lysalbinsaurem Ammoniak in Lösung. Nach Reinigung mittels Dialyse unter Zugabe von etwas Soda gegen Ende des Prozesses wurde die kolloide Flüssigkeit vorsichtig eingedunstet und das feste Hydrosol in schwarzen, glänzenden, spröden Krusten erhalten, die sich leicht wieder in kaltem Wasser lösten. Die Lösungen sind in dünner Schicht im durchfallenden Lichte dunkelgelbbraun.

0,1995 g Sbst.: 0,16 g AgCl, 0,01 g Na_2SO_4. — 0,1499 g Sbst.: 0,1249 g $BaSO_4$.
Gef. Ag 60,35, Na 1,62, S 11,44.

Aus der gefundenen Silbermenge ergibt sich ein Gehalt von 69,34 Proz. Ag_2S.

Wird die wässerige Lösung des Präparats mit 3 Volumina 10prozentiger Kochsalz- oder Natriumphosphatlösung versetzt, so bleiben die Mischungen in der Kälte und beim Aufkochen unverändert. Das fünffache Volumen gesättigter Kochsalzlösung erzeugt beim Kochen Trübung. Eine Probe der Lösung mit dem gleichen Volumen 10prozentiger Chlorkalziumlösung vermischt, bleibt unverändert. Auf Zusatz des dreifachen Volumens entsteht in der Kälte schwache Trübung, beim Kochen fallen schwarze Flocken aus.

Nach zweijähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz bis auf einen geringen feinpulverigen Rückstand in kaltem Wasser. Nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak und schwachem Erwärmen ging auch der Rückstand in kolloide Lösung.

c) Kolloides Schwefelsilber mit freier Lysalbinsäure

V. Aus 2 g lysalbinsaurem Natrium wurde eine Lösung von kolloidem Schwefelsilber dargestellt, die nach der Reinigung mittels Dialyse mit verdünnter Salzsäure gefällt wurde. Es fielen schwarze Flocken von kolloidem Schwefelsilber aus, welche freie Lysalbinsäure adsorbiert enthielten. Der größere Teil der Säure blieb in Lösung. Die Fällung bildete nach dem Auswaschen und Trocknen spröde Körner von mattschwarzer Farbe, die sich wie die analog dargestellten Präparate von kolloidem Silber und Gold nicht in Wasser, leicht und vollständig aber in verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien lösten.

0,2272 g Sbst.: 0,1963 AgCl, 0,1521 g $BaSO_4$.
Gef. Ag 65,02, S 9,24.

Die gefundene Silbermenge entspricht einem Gehalt von 74,6 Proz. Ag_2S.

Nach zweimonatlicher Aufbewahrung löste sich eine Probe der Substanz in sehr verdünnter Sodalösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen zu einer schwarzen, in dünner Schicht im durchfallenden Lichte braungelben Flüssigkeit.

Eine Probe der Lösung wurde viermal nacheinander mit Salzsäure gefällt und jedes Mal durch Ammoniak wieder in Lösung gebracht, ohne daß Gelbildung stattfand. Die Lösung blieb ferner, mit dem fünffachen Volumen 10prozentiger Kochsalz- resp. Natriumphosphatlösung versetzt, in der Kälte und beim Aufkochen unverändert. Nach

Zusatz des fünffachen Volumens gesättigter Kochsalzlösung trat beim Kochen Trübung und dann Fällung ein. Ebenso verhielt sich eine Lösung des Präparates in sehr verdünnter Natronlauge gegen einen großen Ueberschuß 10 prozentiger Chlorkalziumlösung.

Nach zweijähriger Aufbewahrung ging die Substanz mit verdünntem Ammoniak in der Wärme rasch in kolloide Lösung über; es blieb nur ein minimaler Rest ungelöst.

Kolloides Chlor-, Brom- und Jodsilber

Die flüssigen Hydrosole des Chlor-, Brom- und Jodsilbers sind zuerst von A. Lottermoser und E. v. Meyer durch Behandlung des Silberhydrosols mit den freien Halogenen in Gestalt milchiger, gegen Elektrolyte sehr empfindlicher Flüssigkeiten dargestellt worden. Auch durch direkte Umsetzung der Halogenalkalien mit Silbernitrat gelang Lottermoser die Gewinnung kolloider Lösungen der drei Silberhalogenide. Beständiger werden diese Kolloide durch Zusatz von Gelatine oder Eiweiß.

Auf diesem Wege kam Lottermoser durch Eintrocknen des mit Gelatine versetzten Jodsilberhydrosols zu einem Produkt, das sich zwar nicht in kaltem, wohl aber in warmem Wasser wieder löste ohne daß infolge der schützenden Wirkung der Gelatine Gelbildung eintrat. Beim Erkalten gelatiniert die Lösung, bedingt durch den im Ueberschuß vorhandenen Proteinstoff.

Auch Lobry de Bruyn hatte schon vor längerer Zeit das Verhalten sehr verdünnter Lösungen von Silbernitrat und Bromalkali in Gelatinelösung untersucht und festgestellt, daß sich hierbei kolloides Bromsilber bildet, das durch das organische Kolloid vor der Gelbildung geschützt wird.

Wie schon eingangs erwähnt, lassen sich bei Anwendung von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium die kolloiden Halogenverbindungen des Silbers sehr leicht in fester, in kaltem Wasser löslicher und haltbarer Form darstellen.

Für die Gewinnung der nachstehend zu beschreibenden Präparate kam ausschließlich lysalbinsaures Salz zur Anwendung, da dieses die Darstellung sehr hochprozentiger Produkte ermöglicht. Wir kamen so zu Präparaten, die über 90 Proz. der Halogensilberhydrosole in fester Form enthielten. Versetzt man die wässerige Lösung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium mit überschüssigem Halogenalkali und gibt dann Silbernitrat hinzu, so fäll

ein fein verteilter Niederschlag aus, der neben Halogensilber auch etwas organische Substanz enthält. Auf Zusatz von kohlensaurem oder ätzendem, fixem Alkali geht jedoch nur ein Teil der Fällung in kolloide Lösung über. Dagegen verläuft die Bildung der Halogensilberhydrosole quantitativ, wenn man zuerst aus den Natriumsalzen der beiden Eiweißspaltungsprodukte durch Zusatz von Silbernitrat und Natronlauge kolloides Silberoxyd darstellt und die so erhaltene konzentrierte kolloide Flüssigkeit mit Halogenalkali versetzt. Da bei der Umsetzung des Silberoxydhydrols mit dem Halogensalz Halogensilber und Alkalihydroxyd entstehen, so ist zur völligen Umwandelung und um eventuelle Rückbildung zu verhindern, ein Ueberschuß von Halogenalkali erforderlich.

a) Kolloides Chlorsilber mit lysalbinsaurem Natrium

I. 2 g lysalbinsaures Natrium (mit 7,5 Proz. Natrium) wurden in 30 ccm Wasser gelöst, die auf 40° erwärmte Flüssigkeit mit der dem Natriumgehalt entsprechenden Menge Silbernitrat versetzt und der Niederschlag, ohne ihn abzufiltrieren, durch Natronlauge in kolloide Lösung gebracht. Gibt man nun zu der im reflektierten Lichte schwarzbraunen, undurchsichtigen Lösung des kolloiden Silberoxyds konzentrierte Kochsalzlösung, so verwandelt sich die Flüssigkeit sofort in eine fast weiße, etwas graustichige Milch, die im auffallenden Lichte ganz undurchsichtig, im durchfallenden Lichte in dünner Schicht klar ist und gelbbraune Farbe besitzt. Zur Entfernung der überschüssigen Natronlauge und des Chlornatriums wurde die Lösung, vor Licht geschützt, der Dialyse gegen Wasser unterworfen und hierauf vorsichtig in vacuo eingedunstet. Es hinterblieben spröde Lamellen von grauer Farbe mit einem Stich ins Rötliche, die sich leicht und vollständig in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften lösten.

Die Analyse dieses und der folgenden Halogensilberpräparate wurde in folgender Weise ausgeführt:

Das Silber wurde in der bei 100° in vacuo getrockneten Substanz nach Carius als Halogensilber bestimmt. Im Filtrat wurde auf Silber geprüft (ungenügender Halogengehalt); es war in keinem Falle darin nachweisbar. Die Halogenbestimmung erfolgte nach derselben Methode; doch wurde, um alles Halogen sicher zu binden, etwas festes Silbernitrat zugegeben, da in manchen Präparaten etwas mehr als die dem Silbergehalt äquivalente Menge Halogen vorhanden war.

0,2344 g Sbst.: 0,0825 g AgCl. — 0,2318 g Sbst.: 0,0872 g AgCl. — 0,2662 g Sbst.: 0,1066 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 26,49, Cl 9,31, Na 12,96.

Der gefundenen Silbermenge entsprechen theoretisch 8,7 Proz. C
Das Präparat enthält 35,3 Proz. kolloides Chlorsilber. De
gefundene geringe Ueberschuß an Halogen erklärt sich durch die An-
wesenheit von etwas Chlornatrium, welches infolge ungenügend lange
Diffusion nicht völlig entfernt worden war. Auch der abnorme Alkali-
gehalt ist darauf zurückzuführen.

Nach halbjähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz noch
leicht in kaltem Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften. Eine
Probe der Lösung gab mit Salpetersäure Fällung, die durch Natrium-
karbonat wieder gelöst wurde. Auf Zusatz von Ammoniak verschwindet
das kolloide Aussehen der Flüssigkeit sofort; sie wird klar und durch-
sichtig und ist nur mehr schwach gelblich gefärbt, ein Zeichen, daß
keine nachweisbare Menge von elementarem, kolloidem Silber durch
die reduzierende Wirkung der organischen Komponente entstanden und
alles Chlorsilber in eine echte Lösung von Chlorsilber-Ammoniak
übergegangen ist.

10prozentige Kochsalzlösung, im Ueberschuß zur Lösung der
Substanz hinzugefügt, bewirkt erst beim Aufkochen Trübung. Ebenso
verhielt sich 10prozentige Natriumphosphatlösung. Gesättigte Koch-
salzlösung rief beim allmählichen Zugeben Trübung hervor, die beim
Schütteln wieder verschwand. Nach Zusatz des vierfachen Volumens
der Salzlösung trat beim Kochen Trübung ein, die nicht mehr ver-
schwand (Gelbildung). Ueberschüssige 10prozentige Chlorkalziumlösung
ergab schon in der Kälte Trübung und Fällung.

Nach 1½jähriger Aufbewahrung war das Präparat noch bis auf
einen geringen Rest in Wasser löslich.

II. 2 g lysalbinsaures Natrium, in wenig Wasser gelöst, wurden
abwechselnd mit Silbernitrat und Natronlauge versetzt, bis das entstandene
Silberoxyd nicht mehr in kolloide Lösung ging, und dann zur schwarz-
braunen, undurchsichtigen Flüssigkeit Kochsalzlösung gegeben. Es
trat sofort die Umwandelung in Chlorsilberhydrosol ein, wobei eine
graustichige, in dünner Schicht durchsichtige Milch entstand, die durch
Diffusion gegen Wasser gereinigt und in bekannter Weise zur Trockne
gebracht wurde. Während der Dialyse hatte sich etwas fein verteiltes
Chlorsilber abgeschieden, von dem die Lösung vorsichtig abgegossen
wurde.

Das Präparat bildete im festen Zustande stark glänzende, rotbraune
Lamellen mit violettem Schimmer, die schon in der Kälte mit Wasser
eine milchige Lösung gaben.

0,238 g Sbst.: 0,1522 g AgCl. — 0,3139 g Sbst.: 0,2004 g AgCl. — 0,2302 g Sbst.: 0,0043 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 48,1, Cl 15,76, Na 0,56.

Das Präparat enthielt demnach 63,9 Proz. AgCl.

Das vierfache Volumen 10prozentiger Kochsalzlösung erzeugte in der Lösung des Kolloids in der Kälte schwache Trübung, die beim Erwärmen zunahm. Gesättigte Kochsalzlösung brachte beim Aufkochen starke Fällung hervor. Auf Zusatz überschüssiger 10prozentiger Natriumphosphatlösung trat in der Kalte Dunkelfärbung, beim Kochen Trübung ein. 10prozentige Chlorkalziumlösung bewirkte erst nach Zusatz des doppelten Volumens schwach Trübung.

Eine Probe der Substanz wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, wobei eine durchsichtige gelbe Lösung entstand Sie wurde der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Das Außenwasser gab schon nach 12 Stunden mit Salpetersäure starke Trübung von Chlorsilber. Das Silbe. war somit als Chlorsilberammoniak diffundiert. Eine andere Probe des Präparats wurde in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Nach 24 Stunden hatte die Flüssigkeit die Farbe der kolloiden Silberlösung angenommen. Die Lösung wurde hierauf dialysiert. Im Diffusat fand sich, wie zu erwarten, kein Silber, wohl aber Chlornatrium. Durch das Amalgam war also das kolloide Chlorsilber zu kolloidem Silber reduziert worden.

1½ Jahre nach seiner Darstellung löste sich das Präparat bis auf einen geringen Rückstand unverändert in kaltem Wasser.

b) Kolloides Chlorsilber mit freier Lysalbinsäure

III. Aus 3 g lysalbinsaurem Natrium wurde in der bei Präparat II angegebenen Weise eine Lösung von kolloidem Chlorsilber dargestellt. Behufs Entfernung der Hauptmenge der überschüssigen Salze wurde die Flüssigkeit zwei Tage gegen Wasser dialysiert und hierauf mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag, welcher aus der Adsorptionsverbindung des Chlorsilberhydrosols mit wenig freier Lysalbinsäure bestand, setzte sich nur langsam ab und war so fein verteilt, daß beim Filtrieren, das selbstverständlich im Dunkeln geschah, erst nach wiederholtem Aufgießen der Filtrate die ablaufende Flüssigkeit klar wurde. Die Fällung mußte mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden, weil der geringe Alkaligehalt, den destilliertes Wasser aus dem Glase aufnimmt, schon genügte, etwas vom Niederschlag wieder zu lösen.

Der feuchte Niederschlag besaß eine graublaue Farbe. In vacuo getrocknet, hinterblieben amorphe, hellgrauviolette, spröde Körner. Gepulvert erschien das Präparat hellila gefärbt. Ausbeute 2 g.

Das Produkt löste sich in verdünnter Natronlauge und Sodalösung zu einer Flüssigkeit, die sich nicht von den Lösungen der Präparate I und II unterschied. In Wasser ist es unlöslich.

0,2177 g Sbst.: 0,1996 g AgCl. — 0,2704 g Sbst.: 0,2667 g AgCl
Gef. Ag 69,22, Cl 24,07.

Aus der gefundenen Silbermenge berechnet sich ein Gehalt von 91,9 Proz. Chlorsilber. Der Chlorgehalt wurde um ca. 1,6 Proz. höher gefunden. Dieser Mehrgehalt an Chlor ist darauf zurückzuführen, daß die Substanz mit Salzsäure gefällt wurde, wobei die Lysalbinsäure, welche die Eigenschaften einer Amidosäure zeigt, etwas Salzsäure angelagert hatte.

Vier Monate nach seiner Darstellung löste sich das Präparat in sehr verdünntem, fixem, ätzendem oder kohlensaurem Alkali zu einer bläulichweißen Milch, die in dünner Schicht im durchfallenden Lichte bräunlichgelb und völlig klar erschien. Bei längerem Stehen gab die Lösung ein unbedeutendes, äußerst fein verteiltes Sediment. Ammoniak verwandelt sie sofort in eine gelbliche, durchsichtige Flüssigkeit. Dem höheren Gehalt an Chlorsilberhydrosol entsprechend, ist die Lösung gegen Neutralsalze etwas empfindlicher, als die der beiden vorstehend beschriebenen Präparate I und II. Mit dem doppelten Volumen 10 prozentiger und gesättigter Kochsalzlösung vermischt, entstehen schon in der Kälte Trübungen, die sich beim Erwärmen verstärken. 10 prozentige Natriumphosphatlösung bewirkt erst beim Erhitzen Trübung. Eine Lösung des Produkts in verdünnter Natronlauge gibt mit 1/3 Volumen 10 prozentiger Chlorkalziumlösung sofort eine feinkörnige Fällung.

Nach 1 1/2 jähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz noch in verdünnter Natronlauge zu einer milchigen Flüssigkeit, die nur wenig sedimentierte.

a) Kolloides Bromsilber mit lysalbinsaurem Natrium

1. Das Präparat wurde durch Auflösen des aus 2 g lysalbinsaurem Natrium dargestellten Silbersalzes in wenig Natronlauge und Zusatz von wässeriger Bromnatriumlösung gewonnen. Es resultierte eine bläuliche Milch, die im durchfallenden Lichte klar war und gelbe Farbe besaß. Nach dreitägiger Dialyse gegen Wasser wurde die Lösung eingedunstet und das feste Hydrosol in blaugrauen Krusten erhalten

Ausbeute 1,8 g. Das Produkt löste sich in kaltem Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften.

0,2604 g Sbst.: 0,1054 g AgBr. — 0,2561 g Sbst.: 0,109 g AgBr. — 0,2201 g Sbst.: 0,0912 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 23,22, Br 18,07, Na 13,4.

Das Präparat enthält 40,4 Proz. Bromsilber. Der hohe Alkaligehalt ist auf die ungenügend lange Dialyse zurückzuführen. Der Bromgehalt wurde um 0,9 Proz. zu hoch gefunden. Dieser Bromüberschuß ist im Präparat als Bromnatrium enthalten.

Die wässerige Lösung der Substanz wird durch überschüssige Essigsäure und Salzsäure gefällt. Auf Zusatz von wenig Natronlauge oder Soda tritt wieder kolloide Lösung ein.

1 1/2 Jahre nach seiner Darstellung löste sich das Produkt unverändert in Wasser.

II. Dieses Präparat wurde wie das Chlorsilberprodukt II (s. o.) dargestellt, nur mit dem Unterschiede, daß statt Chlornatrium Natriumbromid in Anwendung kam. Die Lösung wurde längere Zeit der Dialyse unterworfen. Das feste Präparat bildete blaugraue, schwach metallisch glänzende Körner und Lamellen, die sich leicht in Wasser zu einer bläulichweißen Milch lösten. Im durchfallenden Licht war die Lösung in dünner Schicht klar und von gelber Farbe.

0,2244 g Sbst.: 0,1577 g AgBr. — 0,2727 g Sbst.: 0,1954 g AgBr. — 0,2588 g Sbst.: 0,0025 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 40,32, Br 30,47, Na 0,31.

Das Präparat enthält 70,2 Proz. Bromsilberhydrosol.

Die wässerige Lösung der Substanz wird durch Ammoniak sofort gelb und durchsichtig infolge Bildung von Bromsilberammoniak. Ebenso verhält sich, wie vorauszusehen war, auch Zyankalium.

Die Lösung des Kolloids wird durch Zusatz des fünf- bis sechsfachen Volumens 10 prozentiger und gesättigter Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur nicht verändert; beim Kochen tritt erst Trübung und dann Fällung ein. Natriumphosphat in 10 prozentiger Lösung in grossem Ueberschuß erwies sich in der Kälte und beim Kochen wirkungslos. Das dreifache Volumen 10 prozentiger Chlorkalziumlösung verändert die Kolloidlösung in der Kälte nicht; weiterer Zusatz des Salzes verursacht schwache Trübung, die sich beim Kochen verstärkt. Nach 1 1/2 jähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz bis auf einen geringen weißen Rückstand unverändert im Wasser. Setzt man einen

Tropfen Natronlauge zu und erwärmt schwach, so geht auch der Rückstand in kolloide Lösung.

b) Kolloides Bromsilber mit freier Lysalbinsäure

III. Es wurde ebenso verfahren, wie bei der Darstellung des kolloiden Chlorsilbers mit freier Lysalbinsäure (s. o.). Zur Fällung wurde nicht Salzsäure, sondern Bromwasserstoff verwendet. Der Niederschlag bildete getrocknet blaugraue Körner, die im Wasser ganz unlöslich waren. Suspendiert man eine Probe der Substanz in Wasser und gibt einen Tropfen Natronlauge oder Natriumkarbonat hinzu, so löst sie sich in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, zu einer bläulichweißen Milch, die im durchfallenden Lichte bräunlichgelbe Farbe besitzt.

0,2226 g Sbst.: 0,2142 g AgBr. — 0,2458 g Sbst.: 0,2384 g AgBr.
Gef. Ag 55,56, Br 40,96.

Aus der gefundenen Silbermenge berechnet sich ein Gehalt von 96,7 Proz. Bromsilber.

Die Lösung des Kolloids wird durch Zusatz des dreifachen Volumens 10prozentiger Kochsalzlösung nicht verändert; erst beim Erwärmen macht sich Trübung bemerkbar. Gesättigte Kochsalzlösung (1 : 1 Vol.) erzeugt schon in der Kälte flockige Fällung des Gels. 10prozentige Natriumphosphatlösung im Ueberschuß gibt in der Kälte Trübung, die sich beim Erwärmen verstärkt. 10prozentige Chlorkalziumlösung verhält sich ebenso. Durch Kaliumzyanid wird die Lösung des Kolloids sofort in eine gelbliche, durchsichtige Flüssigkeit umgewandelt.

Nach 1½jähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz noch fast vollständig in schwach alkalischem Wasser mit den schon angegebenen Eigenschaften.

a) Kolloides Jodsilber mit lysalbinsaurem Natrium

3 g lysalbinsaures Natrium wurden nach Fällung mit der äquivalenten Menge Silbernitrat mit Natronlauge versetzt, bis Lösung eingetreten war. Auf Zusatz von Jodnatrium verwandelte sich die schwarzbraune Lösung in eine fast weiße Milch, die einen Stich ins Grünlichgelbe zeigte. Die weitere Verarbeitung geschah in bekannter Weise. Das feste Hydrosol bildete hellgelbbraune, durchscheinende Lamellen, die sich leicht in Wasser milchig lösten. Im durchfallenden Lichte war die Lösung klar und von dunkelgelber Farbe.

0,2803 g Sbst.: 0,1605 g AgJ. — 0,246 g Sbst.: 0,1463 g AgJ. — 0,1978 g Sbst.: 0,0296 g Na_2SO_4.

Gef. Ag 26,29, J 32,17, Na 4,84.

Dem gefundenen Silbergehalt entsprechen 57,2 Proz. Jodsilberhydrosol.

Da Jodsilber in Ammoniak nur sehr wenig löslich ist, so wird auch dadurch die wässerige Lösung des Kolloids nicht verändert. Auf Zusatz von Kaliumzyanid oder unterschwefligsaurem Natrium entsteht dagegen sofort eine wasserklare, schwach gelbliche echte Lösung.

Gegen Elektrolyte erwies sich das kolloide Jodsilber noch beständiger als die vorstehend beschriebenen Chlorsilber- und Bromsilber-Präparate.

Die Lösung des Kolloids wurde mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen 10 prozentiger Kochsalzlösung vermischt, ohne daß selbst beim Kochen Gelbildung eintrat. Ebenso verhielten sich gesättigte Kochsalzlösung und 10 prozentige Natriumphosphatlösung. 10 prozentige Chlorkalziumlösung ruft dagegen schon in der Kälte Trübung, aber keine Fällung hervor. Beim Erhitzen verstärkt sich die Trübung; die Abscheidung eines Niederschlages wurde aber auch hierbei nicht bemerkt.

1 1/2 Jahre nach seiner Darstellung war das Präparat noch unverändert in Wasser löslich.

b) Kolloides Jodsilber mit freier Lysalbinsäure

Aus 2 g lysalbinsaurem Natrium wurde durch abwechselnden Zusatz von Silbernitrat und Natronlauge eine hochprozentige Lösung von Silberoxydhydrosol dargestellt, dieses mit Jodnatrium in kolloides Jodsilber übergeführt, die Lösung dialysiert und dann so lange mit verdünnter farbloser Jodwasserstoffsäure versetzt, als noch Fällung eintrat. Der gelbe Niederschlag verwandelte sich nach dem Trocknen in hellbräunlichgelbe durchscheinende Körner, die sich nicht in reinem, leicht aber in alkalihaltigem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit lösten.

0,3723 g Sbst.: 0,3385 g AgJ. — 0,33 g Sbst.: 0,3122 g AgJ.

Gef. Ag 41,95, J 50,93.

Das Präparat enthält 91,3 Proz. kolloides Jodsilber. Der etwas höher gefundene Jodgehalt rührt daher, daß die organische Substanz etwas Jodwasserstoffsäure addiert hatte.

Gegen 10 prozentige und gesättigte Kochsalzlösung, sowie gegen 10 prozentige Natriumphosphatlösung zeigte die Lösung des Kolloids in alkalihaltigem Wasser dasselbe Verhalten wie das vorstehend

beschriebene Präparat. Mit dem dreifachen Volumen 10prozentiger Chlorkalziumlösung versetzt, entstand eine schwache Trübung; beim Kochen schied sich ein feinpulveriger gelber Niederschlag des Gels ab.

Nach $1\frac{1}{2}$jähriger Aufbewahrung hatte das Präparat seine Alkalilöslichkeit noch vollständig bewahrt."

12. Paal's Methode zur Herstellung von kolloiden Haloidsalzen der Alkalimetalle (301, 304, 305, 307, 308)

Aus den Abhandlungen von Paal und seinen Schülern sei folgendes angeführt.

„I. Versuch. 5 g M onester wurden in 30 g über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und zu der in einem Kolben befindlichen Lösung 0,7 g Natrium in Drahtform gegeben. Man erwärmt rückfließend auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung, läßt erkalten, fügt 4 g Chloressigester (Theorie 3,83 g) hinzu und erwärmt. Es tritt rasch Lösung ein, worauf noch kurze Zeit weiter erhitzt wird. Die orange gefärbte opalisierende Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen leicht flüchtigen Petroläthers versetzt. Wenn sich die fast weiße feinflockige Fällung abgesetzt hat, gießt man die überstehende Lösung ab und dekantiert zweimal mit Petroläther. Hierauf filtriert man den Niederschlag auf gewogenem Filter ab, wobei man, um die Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, die Filtration zweckmäßig unter einer Glasglocke vornimmt, wäscht mit Petroläther nach und trocknet Filter samt Niederschlag in einem mit Paraffin beschickten Exsikkator in vacuo. Die Menge der Fällung betrug 1,846 g. Sämtliches Chlornatrium war im Niederschlag enthalten.

Für die Analyse wurde eine abgewogene Menge der Fällung unter Erwärmen gelöst, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, von einer geringen Menge ausgeschiedener, halbfester, organischer Substanz abfiltriert, Filtrat und Wasser vereinigt und mit Silbernitrat gefällt. Das abgeschiedene Chlorsilber wurde im Gooch-Tiegel gewogen und auf Chlornatrium umgerechnet.

0,2144 g Sbst.: 0,3388 g AgCl. Gef. NaCl 64,42.

Berechnet man aus dem gefundenen Chlorsilber bezw. Chlornatrium den Natriumgehalt, so findet man 25,33 Proz. Natrium.

Zum Vergleich wurde in einer Probe des Kolloids das Natrium direkt bestimmt.

0,2232 g Sbst.: 0,2024 g Na_2SO_4. Gef. Na 29,41.

Es ist also ein kleiner Teil des Natriums (4 Proz.) an die organische Komponente gebunden.

Das durch Fällung mit Petroläther erhaltene getrocknete Kolloid stellt eine amorphe gelbe Masse dar, welche in trockenem Zustande fast vollständig in das Gel übergegangen ist. Seine wässerige orangefarbige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

Ein Teil der Substanz wurde fein gepulvert und mit Benzol extrahiert. In der Lösung brachte Petroläther eine geringe Fällung hervor, die noch Chlornatrium-Organosol enthielt.

In dem in Benzol unlöslichen Rückstande wurde der Chlornatriumgehalt bestimmt.

0,2338 g Sbst.: 0,4034 g AgCl. Gef. NaCl 70,4.

Es hatte also durch die Behandlung mit Benzol eine Anreicherung an dem Gel des Kochsalzes im Rückstande stattgefunden. Schließlich wurde in den Mutterlaugen und Filtraten von der Petrolätherfällung, welche kein Chlornatrium mehr enthielten, die Menge des darin vorhandenen *Aethenyltrikarbonsäureesters* festgestellt.

Bei der fraktionierten Destillation wurden 6 g Ester erhalten (Theorie 7,3 g).

II. *Versuch.* Es wurde wie bei Versuch I verfahren und nur bei der Einwirkung des Chloressigesters auf den Natriummalonester etwas länger rückfließend gekocht.

Das mit Petroläther gefällte Kolloid wurde abfiltriert und eine kleine Probe der noch petrolätherfeuchten Substanz im Probierröhrchen mit Benzol übergossen. *Es trat sofort wieder Lösung zu einer orange gefärbten opalisierenden Flüssigkeit ein.* Auf Zusatz von Petroläther wurde das Organosol wieder ausgefällt, abfiltriert und abermals mit Benzol behandelt. *Auch diese zweite Fällung löste sich wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Benzol auf.*

Die Hauptmenge des in vacuo getrockneten Kolloids betrug 1,717 g.

0,2546 g Sbst.: 0,4348 g AgCl. Gef. NaCl 69,68.

Die getrocknete Substanz besaß die bei I angegebenen Eigenschaften und war ebenfalls fast vollständig in das Gel übergegangen.

III. *Versuch.* Die Darstellung geschah wie bei Versuch II. Diesmal war aus unbekannten Ursachen die Petrolätherfällung nach dem Abfiltrieren in Benzol unlöslich geworden. Die Substanz wurde in vacuo getrocknet. Das Filtrat war frei von Chlornatrium.

0,2464 g Sbst.: 0,3993 g AgCl. Gef. NaCl 66,12.

IV. Versuch. Die Ausführung des Versuchs geschah in der angegebenen Weise. Es wurde bis zur Gelbildung erhitzt. Beim Stehen trennte sich das Gel in Gestalt gallertartiger, orange gefärbter Schollen von der farblosen Benzollösung. Es wurde durch Dekantation mit Benzol von darin löslichen Produkten befreit und dann mit Petroläther auf dem Filter ausgewaschen. Die getrocknete Substanz zeigte die schon angegebenen Eigenschaften.

0,2606 g Sbst.: 0,4202 g AgCl. Gef. NaCl 65,79.

V. Versuch. Wie schon eingangs angeführt wurde, tritt auch bei der Dialyse der Reaktionsflüssigkeit gegen Benzol langsam Gelbildung ein. Die kolloide Lösung aus Chloressigester und Natriummalonester wurde in einem Dialysator mehrere Wochen lang gegen Benzol diffundieren gelassen.

Um Verdunstung und Zutritt von Feuchtigkeit auszuschließen, befand sich der Dialysator unter einer Glasglocke. Schon nach ein paar Tagen war die Bildung einer orangefarbigen gallertartigen Schicht auf der Membran (Pergamentpapier) wahrzunehmen. Im Diffusat fand sich nur wenig Aethenyltrikarbonsäureester. Natrium und Chlor waren im Diffusat nicht nachweisbar.

Die auf der Membran abgeschiedene Gallerte wurde wiederholt mit Benzol ausgewaschen, dann das Benzol durch Petroläther verdrängt, die Masse abfiltriert und getrocknet.

Das Gel stellte eine amorphe, leichtzerreibliche, dunkelorange gefärbte Substanz dar, die sich mit Orangefarbe ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung reagierte neutral. Beim Ansäuern trübte sie sich unter Entfärbung.

0,3047 g Sbst.: 0,598 g AgCl. Gef. NaCl 80,07.

VI. Versuch. Es wurde genau wie vorstehend verfahren. Das Gel besaß die oben angegebenen Eigenschaften und war nur wenig heller gefärbt.

0,2098 g Sbst.: 0,3958 AgCl. Gef. NaCl 73,51."

Natriummalonsäureester und Chloressigester

1. „5 g Malonester und 0,7 g Natrium wurden in 30 g Benzol auf dem Wasserbade aufeinander einwirken gelassen und in das erkaltete Reaktionsprodukt 4 g Chloressigester eingetragen. Es wurde gelinde bis zur Lösung erwärmt und dann die Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt.

Eine Probe der Fällung reagierte nach Zusatz von Wasser neutral gegen Lackmus.

Frisch gefällt war der Niederschlag vollständig in Benzol löslich, verlor aber diese Eigenschaft nach dem Trocknen in vacuo. Das Filtrat[80]) von der Petrolätherfällung reagierte nicht mehr mit Silbernitratlösung.

0,2974 g Sbst.: 0,4232 g AgCl. — 0,3694 g Sbst.: 0,298 g Na_2SO_4.
Gef. NaCl 58,07, Na 25,98.

II. Bei diesem Versuche wurde der Natriummalonester (5 g Ester: 0,7 g Na) nicht in Benzol, sondern in 30 g Ligroin dargestellt. Als die Mischung mit 4 g Chloressigester erwärmt wurde, entstand eine milchige Flüssigkeit. Proben derselben lösten sich fast vollständig in Benzol, Toluol und Xylol zu einer orange gefärbten, im durchfallenden Lichte klaren, im reflektierten Lichte opalisierenden Flüssigkeit. Es hatte sich somit das Organosol des Chlornatriums, das in Ligroin nicht oder nur wenig löslich ist, in feiner Verteilung bei der Reaktion abgeschieden, ohne dabei in das Gel überzugehen.

Durch einen großen Ueberschuß von Petroläther fiel nach einiger Zeit das Organosol als weiße amorphe Masse aus, die in vacuo von dem Fällungsmittel befreit wurde.

0,3308 g Sbst.: 0,5316 g AgCl. Gef. NaCl 65,29.

III. 5 g Malonester wurden in 30 g Xylol gelöst und mittels 0,7 g Natrium unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die Natriumverbindung übergeführt. Nach Zusatz von 6 g Chloressigester erwärmte man die Mischung bis zum Eintritt völliger Lösung.

Es resultierte so eine opalisierende Flüssigkeit, die, mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Petroläther versetzt, eine reichliche weiße amorphe Fällung gab, welche sich, frisch gefällt, in Benzol und Toluol mit den ursprünglichen Eigenschaften löste. Ein Teil der Lösung war nicht mit Petroläther versetzt worden. Aus ihr hatte sich nach längerem Stehen das Organogel des Chlornatriums als orange gefärbte durchsichtige Gallerte abgeschieden. In der Petrolätherfällung (s. o.) wurde der Kochsalzgehalt bestimmt.

0,3974 g Sbst.: 0,3027 g AgCl. Gef. NaCl 53,51.

[80]) Sämtliche Filtrationen wurden bei unseren Versuchen zum Schutz gegen die Luftfeuchtigkeit unter einer Glasglocke ausgeführt.

Natriummalonsäureester und Azetylchlorid

IV. Natriummalonsäureester (5 g Ester: 0,7 g Na) wurde in der angegebenen Weise in Benzol dargestellt und 2,45 g Azetylchlorid, mit 20 g Benzol verdünnt, portionsweise zugegeben. Es trat sofort Reaktion ein unter Bildung einer orangegefärbten opalisierenden Lösung, aus der sich aber, schon ehe noch alles Azetylchlorid eingetragen war, eine voluminöse, tief orangefarbige Gallerte abzuscheiden begann, die allmählich etwas dichter wurde und sich zu Boden setzte. Das Auftreten von kristallinischem Kochsalz wurde nicht bemerkt. Das Gel dekantierte man mit Benzol, filtrierte es ab, wobei noch mit Benzol nachgewaschen wurde. Petroläther wurde vermieden, um nicht das Gel mit eventuell vorhandenem Chlornatriumsol zu vermischen, das ja durch Petroläther ebenfalls gefällt worden wäre. Diese Vorsicht war jedoch überflüssig, da, wie eine Prüfung der Benzollösung ergab, alles Chlornatrium schon als Gel abgeschieden war. Es bildete in trockenem Zustande eine orangegefärbte amorphe Masse.

0,378 g Sbst.: 0,81 g AgCl. Gef. NaCl 87,27.

Schon A. Michael hatte beobachtet, daß Salzsäure, Jod und Azetylchlorid den Zerfall seines hypothetischen Additionsprodukts aus Natriummalonester und Chloressigester bewirken. In unserem Falle hatte das Azetylchlorid zwar in normaler Weise eingewirkt, die Schutzwirkung der organischen Komponente war aber so gering, daß das unmittelbar nach der Einwirkung entstandene Organosol schon vor Beendigung des Versuchs in das Gel überging. Die Abscheidung von kristallinischem Kochsalz trat aber, wie erwähnt, nicht ein.

Natriumazetondikarbonsäureester und Azetylchlorid

V. Die Dinatriumverbindung des Esters wurde aus 3 g desselben, in 30 g Benzol gelöst, und 0,68 g Natrium dargestellt und 3,15 g Azetylchlorid, ebenfalls mit Benzol verdünnt, eingetragen. Schon nach kurzer Zeit setzte die gelbe kolloide Flüssigkeit eine voluminöse Gallerte ab. Eine Probe des so erhaltenen Reaktionsproduktes verflüssigte sich beim Erwärmen, beim Abkühlen trat aber von neuem das Gel auf, das aber nun etwas weniger voluminös war. Das ursprüngliche Gel wurde mit Benzol dekantiert, auf dem Filter ausgewaschen und der Rückstand in vacuo getrocknet. Er bildet eine amorphe, fast weiße Masse.

0,3158 g Sbst.: 0,7426 g AgCl. Gef. NaCl 96,62.

Das Gel enthielt, wie aus der Analyse ersichtlich, nur sehr wenig adsorbierte organische Substanz, womit auch die Unbeständigkeit des Organosols zusammenhängt, das sich alsbald nach seiner Entstehung in das Gel verwandelt."

„Natriummalonsäureester und Bromessigester

I. 5 g Malonsäureester wurden in 30 g Benzol gelöst und mit 0,7 g Natrium unter Erwärmen in die Natriumverbindung übergeführt. Zum erkalteten Reaktionsprodukt wurden 5,4 g Bromessigester gegeben. Die Mischung erwärmt sich und bedarf zur Vollendung der Reaktion keiner äußeren Wärmezufuhr.

Es entstand eine im auffallenden Lichte opalisierende, orange gefärbte Flüssigkeit, die bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit fast vollständig frei von suspendiertem Bromnatrium ist und im durchfallenden Lichte klar erscheint. Durch Fällung mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen leichtflüchtigen Petroläthers schied sich das Organosol des Bromnatriums in weißen Flocken aus, die sich, frisch gefällt, fast vollständig wieder in Benzol mit den ursprünglichen Eigenschaften lösten. Die Fällung wurde unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Sie bildete in trockenem Zustande eine amorphe, gelbe, leicht zerreibliche Masse, die sich nur mehr wenig in Benzol, dagegen leicht in Wasser bis auf eine geringe Trübung zu einer gelben Flüssigkeit löste. Letztere wurde, wie die wässerige Lösung der analogen Chlornatriumfällungen, beim Ansäuern entfärbt.

0,367 g Sbst.: 0,5398 g AgBr. — 0,3965 g Sbst.: 0,2498 g Na_2SO_4. Gef. NaBr 80,38, Na 20,48.

Dem gefundenen Bromnatriumgehalt entsprechen 17,9 Proz. Na; 2,6 Proz. Na sind daher an organische Substanz gebunden in der Adsorptionsverbindung enthalten.

Wird die kolloide Lösung, wie sie durch Einwirkung von Bromessigester und Natriummalonester in Benzol erhalten wird (s. o.), einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so verwandelt sich das Organosol in das Gel, das sich als voluminöse, orangefarbige Gallerte ausscheidet.

II. In der vorstehenden Mitteilung wurde die Einwirkung von Chloressigester auf in Ligroin dargestelltem Natriummalonester beschrieben (s. Vers. II), wobei eine milchige Flüssigkeit entstand, die mit Benzol eine kolloide Lösung gab. Es war somit das Organosol des

Chlornatriums, das sich in Ligroin nicht oder nur wenig löste, in feiner Verteilung abgeschieden und vom Benzol kolloid gelöst worden. Als dieser Versuch unter denselben Bedingungen mit Bromessigester ausgeführt wurde, entstand ebenfalls eine gelblichgefärbte milchige Flüssigkeit, die aber bald sedimentierte. Das Sediment war in Benzol unlöslich, es hatte also eine rasche Umwandlung in das Gel stattgefunden. Es wurde abfiltriert, mit Benzol ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Im Filtrat entstand durch Petroläther keine Fällung.

0,3132 g Sbst.: 0,4898 g AgBr. Gef. NaBr 85,56.

III. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt, nur fand die Einwirkung des Natriums (0,7 g) auf den Malonester (5 g) nicht in Ligroin, sondern in einer Mischung von 10 g Ligroin und 20 g Benzol statt. Auf Zusatz von 5,4 g Bromessigester entstand unter Erwärmung wieder eine milchige Flüssigkeit, die ebenfalls nach einiger Zeit das gelblichweiße, in Benzol unlösliche Gel absetzte, das mit Benzol ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Im Filtrat entstand durch Petroläther keine Fällung mehr.

0,2296 g Sbst.: 0,3696 g AgBr. Gef. NaBr 87,97.

Das in fester Form bei der Reaktion ausgeschiedene Organosol des Bromnatriums ist daher im Gegensatz zu dem unter gleichen Bedingungen entstandenen Chlornatriumsol höchst unbeständig und geht rasch in den Gelzustand über.

IV. 0,7 g Natrium wurden auf 5 g Malonester, in 30 g Xylol gelöst, zur Einwirkung gebracht und dann 5,4 g Bromessigester zugefügt. Es entstand eine klare, im reflektierten Lichte opalisierende Lösung, die aber nach kurzer Zeit das Gel als voluminöse gelbe Gallerte ausschied, die mit Xylol dekantiert, dann filtriert, mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Im trockenen Zustande bildete das Gel eine amorphe gelbe Masse.

0,259 g Sbst.: 0,3722 g AgBr. Gef. NaBr 74,34.

Natriummalonsäureester und Azetylbromid

V. Aus 0,7 g Natrium und 5 g Malonester, in 30 g Benzol gelöst, wurde die Natriumverbindung dargestellt und dieser 3,8 g Azetylbromid, das mit 20 g Benzol verdünnt war, portionsweise zugegeben. Es entstand anfänglich die charakteristische, kolloide Lösung, die aber rasch das Gel in Gestalt einer Gallerte abschied, welche mit Benzol

dekantiert, auf dem Filter ausgewaschen und in vacuo getrocknet und so als rosagefärbte amorphe Substanz erhalten wurde.

0,2982 g Sbst.: 0,5294 g AgBr. Gef. NaBr 97,25.

Natriummalonsäureester und Phenazylbromid

VI. Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt (3 g Malonester 0,43 g Natrium, 30 g Benzol). An Stelle des Azetylbromids kamen 3,8 g Phenazylbromid, in 10 g Benzol gelöst, zur Einwirkung. Die Reaktion vollzieht sich rasch ohne äußerliche Wärmezufuhr. Es entstand eine im durchfallenden Lichte klare, gelbe, opalisierende Flüssigkeit, die, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, sich sofort trübte und alsbald das Organosol in weißen Flocken abschied. Sie wurden abfiltriert, in vacuo getrocknet und bildeten dann eine schwachgelbliche, amorphe, in Benzol unlösliche Masse.

0,2184 g Sbst.: 0,3048 g AgBr. Gef. NaBr 76,46.

Wie aus vorstehenden Versuchen hervorgeht, sind die Organosole des Bromnatriums weit weniger beständig als die des Kochsalzes. Es war daher zu erwarten, daß sich Jodnatrium noch schwieriger in kolloidem Zustande erhalten lassen würde. In der Tat ist es uns unter den verschiedensten Versuchsbedingungen niemals gelungen, ein Organosol oder Organogel des Jodnatriums zu erhalten.

Wir ließen auf in Benzol oder Xylol dargestelltem Natriummalonester Jod, in Benzol gelöst, Jodäthyl und β-Jodpropionsäureester einwirken. Stets schied sich das bei diesen Umsetzungen entstandene Jodnatrium kristallinisch aus.

Auch die Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf in Benzol dargestelltem Natriumbenzoylessigester und Dinatriumazetondikarbonsäureester führte nur zu kristallinischem Jodnatrium."

„Natriumäthylmalonsäureester und Chloressigsäureester

I. Versuch. a) In Benzollösung: Zu 3 g Aethylmalonester in 50 g Benzol wurden 0,36 g Natrium (1 Atom) in Drahtform gegeben, das nach kurzem Erwärmen vollständig in Lösung ging. Die so erhaltene klare Lösung wurde mit 2 g Chloressigester (1 Mol.), in 10 g Benzol gelöst, versetzt und dann 1 Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt. Die Umsetzung vollzog sich in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben. Das obere Ende des Kühlers trug zum Schutze gegen die Feuchtigkeit ein Chlorkalziumrohr.

Das Reaktionsprodukt stellte eine gelbe, schwach opalisierende Flüssigkeit dar, die, mit dem mehrfachen Volumen leichtflüchtigen Petroläthers versetzt, eine weisse, flockige, voluminöse Fällung gab, welche sich rasch absetzte, von der Mutterlauge durch Abgießen und mehrfaches Dekantieren mit Petroläther möglichst befreit, dann unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Pretroläther nachgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Das petrolätherfeuchte Chlornatriumsol löst sich leicht wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in wenig Benzol und in absolutem Aether, doch ist von diesem eine größere Menge erforderlich, wie von jenem. Durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung wurde es wieder ausgefällt. Diese Fällung löste sich abermals in Benzol kolloid. Erst nach dem Trocknen in vacuo (s. o. wurde das Produkt in Benzol unlöslich und bildete dann als Gel eine schwach gelbgefärbte, amorphe, leicht zerreibliche Masse, die mit Wasser eine gelbe Lösung gab. Salpetersäure rief darin unter Entfärbung eine Trübung hervor. Für die Chlorbestimmung wurde diese Flüssigkeit durch Filtration geklärt.

0,3942 g Sbst.: 0,617 g AgCl. — 0,3096 g Sbst.: 0,2936 g Na_2SO_4.
Gef. Cl 38,71, Na 32,5.

Aus der gefundenen Chlormenge berechnet sich der Gehalt an kolloidem Chlornatrium zu 63,92 Proz., das darin enthaltene Na zu 25,21 Proz. Durch direkte Na-Bestimmung wurden 32,5 Proz. gefunden. Es sind also ca. 7 Proz. Na in Gestalt eines organischen, nicht näher untersuchten Natriumsalzes von dem Organosol adsorbiert worden.

b) Bei einem zweiten Versuche wurde genau in der vorstehend angegebenen Weise verfahren, das Erhitzen auf dem Wasserbade jedoch auf 6 Stunden ausgedehnt. Die so erhaltene gelbe, neutral reagierende, im durchfallenden Lichte klare, im reflektierten Lichte opalisierende, scheinbar homogene Flüssigkeit erwies sich etwas konsistenter, wie die das vorhergehenden Versuches und zeigte die eingangs angeführten Eigenschaften eines flüssigen Gels. Beim Umgießen in ein Becherglas schied sich an den Berührungsstellen das Gel in durchsichtigen gallertartigen Klümpchen aus, bei der Filtration durch Papier blieb es als gelbe Gallerte auf dem Filter, während sich im Filtrat Chlornatrium nicht mehr nachweisen ließ.

Eine Probe des flüssigen Gels schied auf Zusatz von Petroläther das feste Gel in Gestalt weißer, undurchsichtiger, flockiger Gerinnsel ab, die durch Filtration und Waschen mit Petroläther isoliert und in vacuo getrocknet wurden. Das frisch gefällte Gel gab in

Benzol und Aether eine Aufschwemmung, die einer kolloiden Lösung glich. Beim Stehen fand aber bald Sedimentation von durchsichtigen gallertartigen Klümpchen statt.

Die Chlorbestimmung ergab einen nur wenig höheren Chlornatriumgehalt wie bei dem Präparat des ersten Versuchs.

c) In ätherischer Lösung: Schon A. Michael (Literaturverz. 298) hatte durch Erwärmen von Chloressigester mit in absolut ätherischer Lösung dargestelltem Natriumäthylmalonester im zugeschmolzenen Rohr auf 50—60° Flüssigkeiten erhalten, die das typische Aussehen kolloider Lösungen besaßen und nach seiner Auffassung das Additionsprodukt der Komponenten enthielten. Wir führten den Versuch in folgender Weise aus:

3 g Aethylmalonester wurden in 50 g wasserfreiem Aether gelöst, 0,36 g Natriumdraht eingepreßt und die Mischung rückfließend erwärmt. Die Lösung des Natriums ging rasch vor sich. Zu der im Aether gelösten Natriumverbindung gaben wir 2 g Chloressigester, der mit 10 g Aether verdünnt worden war. Es entstand zuerst eine orangefarbige opalisierende Lösung, die milchig wurde, als wir zur Vollendung der Reaktion die Mischung einige Zeit erwärmten.

Bei längerem Stehen schied sich ein Teil des in Aether schwer löslichen Sols als äußerst feiner Niederschlag ab, der sich in Benzol zu einer kolloiden Flüssigkeit löste. Auch viel Aether löst das feste Sol bis auf einen geringen Rückstand.

Zur vollständigen Ausfällung des Sols wurde die ursprüngliche milchige Flüssigkeit mit Petroläther im Ueberschuß versetzt und der so erhaltene weiße Niederschlag, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, abfiltriert, mit dem Fällungsmittel ausgewaschen, in vacuo getrocknet und so ein gelbliches amorphes Produkt erhalten, daß sich nicht mehr in Benzol löste, während es frisch gefällt darin und in einem Ueberschuß von Aether löslich ist.

0,302 g Sbst.: 0,4684 g AgCl. Gef. Cl 38,36, NaCl 63,31.

Das von Michael angenommene Reaktionsprodukt $C_{13}H_{22}O_{8}$ NaCl würde nur 17,6 Proz. enthalten.

Natriumäthylmalonsäureester und Monochlorazeton

II. Versuch. a) In Benzollösung: 4 g Aethylmalonester wurden in 50 g Benzol gelöst und durch 0,48 g Natriumdraht in die Natriumverbindung übergeführt. Zu der so erhaltenen farblosen Lösung gaben wir 2,1 g Chlorazeton, mit 10 g Benzol verdünnt. Die

Umsetzung trat ohne äußere Wärmezufuhr ein, wobei sich die Flüssigkeit erst orange, dann blutrot färbte.

Das so erhaltene flüssige Organosol zeichnet sich durch relativ große Beständigkeit aus. Eine Probe davon wurde mit Petroläther gefällt und die Lösung von dem ausgeschiedenen festen Sol abgegossen. Dieses löste sich in Benzol zu einer orangeroten kolloiden Flüssigkeit, aus welcher mittels Petroläther abermals das Sol abgeschieden wurde, daß sich wieder in Benzol löslich erwies. Erst nach einigem Stehen trat Gelbildung ein unter Abscheidung einer orangeroten Gallerte.

Für die Analyse wurde das Sol in der schon angegebenen Weise mit Petroläther gefällt, abfiltriert und getrocknet, wobei es in das in Benzol unlösliche Gel überging. Es bildete eine rotbraune amorphe Masse.

0,3194 g Sbst.: 0,3436 g AgCl. Gef. Cl 26,61, NaCl 43,93.

Ein Additionsprodukt $C_{12}H_{20}O_5NaCl$ würde nur 19,3 Proz. NaCl enthalten.

Der relativ niedrige Gehalt der gefällten Adsorptionsverbindung an Chlornatriumsol ist jedenfalls bedingt durch die bei der Reaktion in reichlicher Menge auftretenden gefärbten Nebenprodukte, die ihre Entstehung dem zu weiterer Kondensation geneigten Azetonyläthylmalonester verdanken. Durch den Zusatz von Petroläther werden die darin offenbar schwerlöslichen Nebenprodukte mit dem Sol zusammen ausgefällt.

b) In Aetherlösung: Zur Anwendung kamen 4 g Aethylmalonester, 50 g wasserfreier Aether und 0,48 g Natrium. Beim Zufließen von 2,1 g Chlorazeton, das mit 10 g Aether verdünnt war, trat sofort Reaktion unter Aufsieden des Aethers ein. Die Lösung färbte sich orange, dann blutrot und schied das Sol als feinkörnigen, orange gefärbten Niederschlag aus, der reichlich organische Substanz adsorbiert enthielt. Die Fällung wurde abfiltriert, erst mit Aether, dann mit Petroläther gewaschen und in vacuo getrocknet.

Aetherfeucht löste sich das feste Sol in wenig Benzol zu einer gelben, im durchfallenden Lichte klaren, im reflektierten Lichte opalisierenden kolloiden Flüssigkeit. Beim Trocknen in vacuo trat Gelbildung ein.

0,2296 g Sbst.: 0,3334 g AgCl. Gef. Cl 35,92, NaCl 59,19.

Natriumäthylmalonsäureester und Phenazylchlorid

III. Versuch. a) In Benzollösung: Angewendet wurden 5 g Aethylmalonester, 50 g Benzol und 0,61 g Natrium. Auf Zusatz von 4,2 g Chlorazetophenon (etwas mehr als die theoretische Menge), in 10 g

Benzol gelöst, trat sofort Reaktion ein. Die Flüssigkeit färbte sich blutrot, war im durchfallenden Lichte klar, im reflektierten Lichte zeigte sie Opaleszenz.

Nach einigem Stehen wurde mit dem fünffachen Volumen Petroläther versetzt und die orangerote Fällung unter einer Glasglocke abfiltriert. Die Fällung war in Benzol kolloid löslich. Beim Trocknen in vacuo verwandelte sie sich in das unlösliche Gel.

0,1994 g Sbst.: 0,3848 g AgCl.

Gef. Cl 47,74, NaCl 78,79.

b) In Aetherlösung: Die angewendeten Mengenverhältnisse des Ausgangsmaterials waren dieselben wie bei vorstehendem Versuch, nur trat an Stelle des Benzols wasserfreier Aether. Nach Zusatz des in Aether gelösten Phenazylchlorids trübte sich die Flüssigkeit milchig, und nach einiger Zeit setzte sich das Sol als äußerst feiner, orange gefärbter Niederschlag ab. Die Fällung wurde mit etwas Aether dekantiert und dann mit Petroläther auf das unter einer Glasglocke befindliche Filter gebracht und ausgewaschen.

Petrolätherfeucht löste sich eine Probe der Substanz ohne Rückstand in Benzol. Sie wurde daraus wieder mit Petroläther abgeschieden und erwies sich dann nur noch zum Teil in Benzol kolloid löslich.

0,276 g Sbst.: 0,4172 g AgCl. — 0,2296 g Sbst.: 0,2026 g Na_2SO_4.

Gef. Cl 37,39, Na 28,63.

Aus dem gefundenen Chlorsilber berechnet sich ein Gehalt von 61,74 Proz. Chlornatrium. Die gefundene Natriummenge übertrifft die aus dem Chlornatriumgehalt berechnete um ca. 4 Proz. Dieser Ueberschuß an Natrium ist in Gestalt eines als Schutzkolloid wirkenden organischen Natriumsalzes vorhanden, das seine Entstehung einem als Nebenreaktion verlaufenden Kondensationsprozeß verdankt.

Natriumäthylmalonsäureester und Sulfurylchlorid

IV. Zu einer Lösung von 2 g Aethylmalonester in 30 g Benzol gaben wir 0,24 g Natriumdraht und nach erfolgter Lösung desselben 0,8 g Sulfurylchlorid, das mit 10 g Benzol verdünnt worden war. Die Reaktion trat sofort ein, wobei zuerst eine dickflüssige gelbe Lösung entstand, die rasch farblos und dünnflüssiger wurde.

Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften eines flüssigen Gels. Beim Umgießen in ein Becherglas schied sie farblose, gallertartige Massen an den Glaswandungen aus, über die

dann die Flüssigkeit ohne weitere Abscheidung von Gel hinwegfloß. Beim Filtrieren blieb auf dem Filter eine farblose Gallerte. Im Filtrat war Chlornatrium nicht mehr nachweisbar. Ein anderer Teil des flüssigen Gels wurde mit Petroläther versetzt und das grobflockig ausfallende Gel, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, abfiltriert. Eine Probe davon löste sich in Benzol wieder zum flüssigen Gel, bald aber setzte sich eine der gefällten Kieselsäure ähnliche, fast farblose Gallerte ab. Im trockenen Zustande bildete das Produkt eine weiße amorphe, in Benzol unlösliche Masse.

0,2278 g Sbst.: 0,3182 g AgCl.

Gef. Cl 34,55, NaCl 57,02."

„Natriumäthylmalonsäureester und Bromessigsäureester

I. a) In Benzollösung: 3 g Aethylmalonester wurden in 50 g Benzol gelöst und durch Zusatz von 0,36 g Natrium in Drahtform in die Natriumverbindung übergeführt, die in der Flüssigkeit gelöst blieb. Die Einwirkung vollzog sich in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben. Zum Schutze vor Luftfeuchtigkeit trug das obere Ende des Kühlers ein Chlorkalziumrohr. In die klare Lösung der Natriumverbindung ließen wir mit 10 g Benzol verdünnten Bromessigester in geringen Ueberschuß (2,8 g statt 2,6 g) einfließen. Es trat sofort ohne äußere Wärmezufuhr Reaktion ein.

Nach erfolgter Umsetzung war eine orange gefärbte opalisierende Lösung entstanden. Sie wurde sogleich mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt und so das NaBr-Sol in Form weißer Flocken gefällt, die sich in Benzol zu einer kolloiden Flüssigkeit lösten. Bald nach erfolgter Fällung begann die Umwandlung in das Gel, und nach einiger Zeit war daher die Fällung nur mehr teilweise in Benzol löslich. Die gefällte Adsorptionsverbindung wurde unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und in vacuo getrocknet. Sie war nun vollständig in das Gel übergegangen und bildete eine amorphe gelbliche Masse.

0,4214 g Sbst.: 0,5852 g AgBr. — 0,4252 g Sbst.: 0,256 g Na_2SO_4.

Gef. Br 59,09, Na 19,53, NaBr 76,18.

Aus dem gefundenen NaBr-Gehalt berechnen sich 17,04 Proz. Na. Der gefundene Ueberschuß von 2,5 Proz. Na ist in der Adsorptionsverbindung als organisches Natriumsalz enthalten.

b) In ätherischer Lösung: Für den Versuch kamen die vorstehend angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien in Anwendung, nur wurde statt Benzol wasserfreier Aether gewonnen. Die Einwirkung des Bromessigesters auf den im Aether gelösten Natriumäthylmalonester ging schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme vor sich.

Das Reaktionsprodukt bildete eine weiße milchige Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Benzol in eine im durchfallenden Lichte klare gelbe, im reflektierten Lichte opalisierende kolloide Lösung verwandelte. Das in Aether schwer lösliche Organosol des Bromnatriums war durch das Benzol gelöst worden. Aus der milchigen ätherischen Flüssigkeit schied sich das feste Organosol beim Stehen als feines Sediment ab, das sich aber mit der Zeit in das in Benzol unlösliche Gel verwandelte. Es wurde durch Dekantieren mit Aether und Petroläther gereinigt, unter einer Glasglocke abfiltriert, in vacuo getrocknet und stellte so eine weiße, leicht zerreibliche, amorphe Masse dar.

0,3426 g Sbst.: 0,4788 g AgBr. Gef. Br. 59,47, NaBr 76,57.

Natriumäthylmalonsäureester und Phenazylbromid

II. a) In Benzollösung: Aus 2 g Aethylmalonester in 30 g Benzol und 0,24 g Natrium wurde die Natriumverbindung dargestellt und zu dieser eine Lösung von 2,1 g Bromazetophenon, in 10 g Benzol gelöst, gegeben. Die Reaktion trat unter Wärmeentwickelung ein, wobei die Flüssigkeit rote Farbe und Opaleszenz annahm. Nach einigem Stehen begann die Umwandlung des kolloid gelösten NaBr-Sols in das Gel. Es wurde daher zur Isolierung des Sols in fester Form sofort nach eingetretener Umsetzung Petroläther zugesetzt und so ein orangeroter flockiger Niederschlag erhalten, der sich, frisch gefällt, noch in Benzol kolloid löste, aber schon nach kurzer Zeit mehr und mehr in den Gelzustand überging und in Benzol immer weniger löslich wurde. Die in der schon beschriebenen Weise gereinigte und getrocknete Adsorptionsverbindung bildete ein gelblichweißes, amorphes Produkt.

0,294 g Sbst.: 0,4374 AgBr. Gef. Br 63,31, NaBr 81,51.

b) In ätherischer Lösung: Der Versuch wurde unter Anwendung von Aether statt Benzol wie der vorhergehende ausgeführt.

Das bei der Umsetzung primär entstandene NaBr-Sol schied sich in äußerst feiner Verteilung ab, so daß die rote Reaktionsflüssigkeit

Tabellen

Erste

Natur der dispersen Phase	Fällungsmittel	Ausgangsmaterial
Silberoxyd	Kaliumhydroxyd	Silbernitrat
Zinnsäure	Chlorwasserstoff	Natriumstannat
Molybdänsäure	„	Natriummolybdat
Wolframsäure	„	Natriumwolframat
Kieselsäure	„	Natriumsilikat
Arsentrisulfid	Schwefelwasserstoff	Arsentrioxydlösungen
„	„	„
„	„	„
„		„
„	„	„
„	„	Natriumarsenit
„	„	Kaliumarsenyltartrat
Antimontrisulfid	„Gemeine Schwefelleber“	„Spießglaswein“
„	Natriumtiosulfat + HCl	Antimonoxydulsalze
„	Schwefelwasserstoff	Antimontrioxyd
„	„	Kaliumantimonyltartrat
Wismutsulfid	„	Wismutnitrat in Essigsäure
Zinnsulfür	Schweflige Säure + HCl	Zinnchlorür
Indiumsulfid	Schwefelwasserstoff	Indiumhydroxyd
Zinksulfid	„	Zinkhydrat
„	„	„
Kupfersulfid	„	Kupferhydrat
„	„	Kupferoxyd
„	„	Kupfersulfat mit Zyankalium
„	„	Glykokollkupfer
„	„	Kupferazetessigester
Bleisulfid	„	Bleiazetat

im durchfallenden Licht klare gelbe Flüssigkeit, die anfangs Opaleszenz zeigte, sich aber bald in eine undurchsichtige gelblichweiße Masse verwandelte. Nach längerem Stehen trat unter Uebergang des primär entstandenen NaJ-Sols in das Gel Sedimentation ein.

Die Ausscheidung wurde durch vorsichtiges Dekantieren mit Benzol, Filtration unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und Nachwaschen mit Benzol von der Mutterlauge getrennt und in vacuo getrocknet. Die so erhaltene Substanz war weiß, leicht zerreiblich und vollständig amorph.

0,454 g Sbst.: 0,63 g AgJ. Gef. J 74,99, NaJ 88,61.

b) Der Versuch wurde wie der vorangehende ausgeführt, das entstandene NaJ-Sol jedoch vor der Gelbildung, nachdem die Flüssigkeit begonnen hatte, milchig zu werden, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther gefällt. Die so erhaltene Fällung war schon kurze Zeit nach ihrer Abscheidung zum größten Teil in Benzol unlöslich geworden, ein Zeichen der raschen Umwandlung in das Gel. Sie wurde in der schon angegebenen Weise isoliert und nach dem Trocknen in vacuo als weißes amorphes Produkt erhalten.

0,4442 g Sbst.: 0,4368 g AgJ. Gef. J 53,14, NaJ 62,77.

c) In Aetherlösung: Es wurden dieselben Mengen der Ausgangsmaterialien und an Stelle von Benzol Aether angewendet. Die Umsetzung zwischen der Natriumverbindung und dem Jodderivat trat unter Wärmeentwickelung ein, wobei eine milchige Flüssigkeit entstand, die sofort mit Petroläther versetzt wurde. Das dadurch in weißen Flocken abgeschiedene Kolloid war nur mehr zum Teil in Benzol löslich, der Uebergang in das Gel hatte also schon begonnen. In trockenem Zustande bildete die Fällung eine in Benzol ganz unlösliche, weiße amorphe Masse.

0,2786 g Sbst.: 0,3784 g AgJ. — 0,4982 g Sbst.: 0,2408 g Na_2SO_4.
Gef. J 73,4, Na 15,68, NaJ 86,72.

Der durch Analyse gefundene Natriumgehalt übersteigt den aus der NaJ-Menge berechneten um mehr als 2 Proz. Dieser Ueberschuß ist als adsorbiertes Natriumsalz einer organischen Substanz mit Säureeigenschaft in dem Kolloid enthalten."

Natur der dispersen Phase	Fällungsmaterial	Ausgangsmaterial
Silbersulfid	Schwefelwasserstoff	Silbernitrat
„	Schwefelnatrium	„
Quecksilbersulfid	Schwefelwasserstoff	Merkurizyanid
Thallosulfid	„	Thallosulfat
Ferrosulfid	„	Eisenhydroxyd
„	„	Ferriazetat
„	Schwefelammonium	Verdünnte Ferrosalzlösungen
Nickelsulfid	„	Verdünnte Nickelsalzlösungen
„	„	Nickelnitrat
Kobaltsulfid	„	Verdünnte Kobaltsalzlösungen
Molybdäntrisulfid	Essigsäure	Kaliumsulfomolybdat
Wolframtrisulfid	Chlorwasserstoffsäure	Natriumsulfowolframat
Goldsulfid	„Flüchtige Schwefelleber"	Goldchlorid
„	„Gemeine Schwefelleber"	„
„	Schwefelwasserstoff	„
„	„	„
„	„	Kaliumgoldzyanid $KAu(CN)_4$
Platinsulfid	„Flüchtige Schwefelleber"	Platinchlorid
„	Schwefelwasserstoff	„
Palladiumsulfid	„	Palladiumchlorverbindungen
Selensulfid	„	Selendioxyd in Wasser gelöst
Tellurdisulfid	„	Tellursalzlösungen
Tellurtrisulfid	„	Tellursäure
Chlorsilber	Chlornatrium	Silbernitrat
„	Chlor	Kolloides Silber
„	Chlorammonium, NaCl oder HCl	Silbernitrat
Chlorsilber + Quecksilberchlorür	Quecksilberchlorid	Kolloides Silber

Hersteller und Nummer im Literatur-Verzeichnis		Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Winssinger 1888	246	309	
Lottermoser 1905	296		
„ 1907	306	300	
Winssinger 1888	246	309	
Wright 1883	244		
Winssinger 1888	246	309	Sehr instabil
„ 1888	246	309	„
„ 1888	246	309	„
Müller u. Artmann 1904	294		
Winssinger 1888	246	309	„
„ 1888	246	312	Reinigung durch Dialyse
„ 1888	246	312	Sehr leicht oxydabel. Alle Operationen müssen bei Luftabschluß ausgeführt werden. Reinigung durch Dialyse
Heyer 1785	227		
„ 1785	228		
Pfaff 1828	230		
Winssinger 1888	246	309	
Schneider 1891	248		
Heyer 1785	227		
Winssinger 1888	246	309	
„ 1888	246		
Gutbier u. Lohmann 1904	291	311	
Gutbier 1902	270	310	
„ 1902	270	311	
Berzelius 1835	234		
Lottermoser 1897	256		
„ 1905	296		
„ 1898	258		

Natur der dispersen Phase	Fällungsmittel	Ausgangsmaterial
Bromsilber	Brom	Kolloides Silber
"	Bromkalium	Silbernitrat
Jodsilber	Jod in alkoholischer Lösung oder HCl	Kolloides Silber
"	Jodkalium	Silbernitrat
"	"	Ammoniakalische Silbernitratlösung
Cyansilber	Zyankalium	Silbernitrat
Rhodansilber	Rhodankalium	"
Silberkarbonat	Natriumkarbonat	"
Silberchromat	Chromation (CrO_4'')	"
Silberphosphat	Dinatriumphosphat	"
"	Trinatriumphosphat	"
Silberarsenat	Dinatriumarsenat	"
Silberferrizyanid	Ferrizyankalium	"
Silberferrozyanid	Ferrozyankalium	"
Kupferferrozyanid	"	Kupferchlorid
Basisch chromsaure Salze unbestimmter Konstitution von:		
Zink	Kaliumchromat	Zinksulfat
Kupfer	"	Kupfersulfat
Quecksilber	"	Quecksilberchlorid
Nickel	"	Nickelnitrat
Mangan	"	Manganosulfat
Chrom	"	Chromisulfat
Kupfersaccharat	Kaliumhydrat	Kupferchlorid mit Zucker versetzt
Eisensaccharat	"	Eisenchlorid mit Zucker versetzt
Uranylsaccharat	"	Uranylnitrat oder -chlorid mit Zucker versetzt
Kalziumsaccharat	"	Kalk mit Zucker versetzt

Hersteller und Nummer im Literatur-Verzeichnis		Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Lottermoser 1897	256		
" 1905	296		
" 1897	256		
" 1905	296		
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
" 1905	296	812	
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
" 1905	296	312	
Duclaux 1904	293		
			Reaktion bei Siedehitze
Bensch 1842	239		Farbe: gelb → rot
" 1842	239		Farbe: grün → gelb → rot → rotbraun
" 1842	239		Farbe: gelb → zinnoberrot
" 1842	239		Farbe: grün → braun
" 1842	239		Farbe: hellbraun → dunkelbraun
" 1842	239		Farbe: dunkelrotbraun
Graham 1861, 1864	241	304	
" 1861, 1864	241	305	
" 1861, 1864	241	305	
" 1861, 1864	241	305	

Zweite

Natur der dispersen Phase	Fällungsmittel	Schutzkolloid
Oxyde bezw. Hydroxyde der Schwermetalle	Alkalihydroxyd	Gelatine
Wismutoxyd	Natriumhydroxyd oder -karbonat	Lysalbin- od. Protalbinsäure
Kupferoxydul	—	Gelatine
Kupferoxyd	Natriumhydroxyd	Lysalbin- od. Protalbinsäure
Silberoxyd	Alkalihydroxyd	„
„	„	„
Quecksilber-oxydul	„	„
Quecksilberoxyd	„	„
„	„	„
Eisenoxyd bzw. Hydroxyd	„	„
Nickeloxydul bzw. Hydroxydul	„	„
Kobaltoxydul bzw. Hydroxydul	„	„
Mangan-hydroxydul	„	„
Mangansuper-oxyd	—	Gelatine
Sulfide der Schwermetalle	—	„
Arsentrisulfid	Schwefelwasserstoff	Gummi oder Kasein
Zinksulfid	Schwefelammonium	Glyzerin
Kadmiumsulfid	Schwefelwasserstoff	Gummi oder Kasein
Silbersulfid	Schwefelammonium	Lysalbin- od. protalbinsaures Natrium
„	Schwefelwasserstoff	Gummi oder Kasein
Ferrosulfid	Schwefelammonium	Glyzerin

Klasse

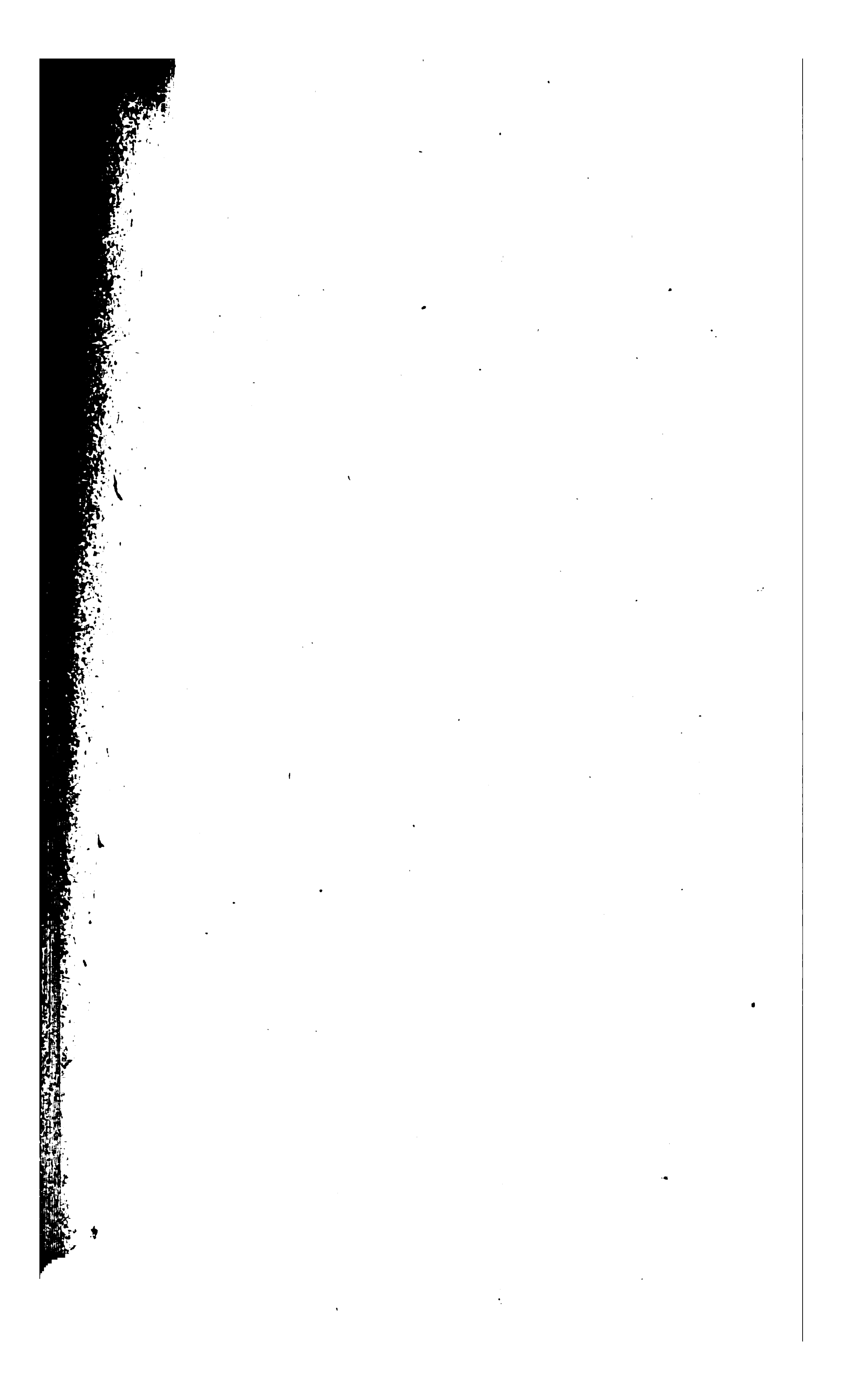
Ausgangsmaterial	Hersteller und Nummer im Literatur-Verzeichnis		Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Salzlösungen	Lobry de Bruyn 1900	263	323	
Wismutsalze	Kalle & Co. 1900	264	326	Reversibles Hydrosol
—	Lobry de Bruyn 1900	263	323	
Kupfersulfat	Paal u. Leuze 1906	302		„ „
Silbernitrat	Kalle & Co. 1900	265		„ „
„	Paal 1902	272		„ „
Merkurosalze	Hoffmann 1905	299		„ „
Quecksilbernitrat	Kalle & Co. 1900	265		„ „
„	Paal 1902	272		
Ferrisalze	Kalle & Co. 1901	266, 267	327	„ „
Nickelsalze	„ „ „ 1901	266, 267	327	„ „
Kobaltosalze	„ „ „ 1901	266, 267	327	„ „
Manganosalze	„ „ „ 1901	266, 267	327	„ „
—	Lobry de Bruyn 1900	263	323	
Salzlösungen	„ „ „ 1900	263	323	
—	Müller u. Artmann 1904	294	325	
Zinksulfat	Müller 1904	290		
—	Müller u. Artmann 1904	294	325	
Silbernitrat	Paal 1904	292	334	„ „
—	Müller u. Artmann 1904	294	325	
Ferrosulfat	Müller 1904	290		

Natur der dispersen Phase	Fällungsmittel	Schutzkolloid
Nickelsulfid	Gelbes Schwefelammonium	Glyzerin
Kobaltsulfid	"	"
Chlornatrium	Sulfurylchlorid	Hochmolekulare Kondensationsprodukte unbestimmter Zusammensetzung
"	Chloressigester	"
"	Monochlorazeton, Phenazylchlorid oder Sulfurylchlorid	"
Bromnatrium	Bromessigester	"
"	Phenazylbromid oder Azetylbromid	"
Jodnatrium	β-Jodpropionsäureester	"
Chlorsilber	—	Gelatine
"	Chlorion (Cl′)	Rohrzucker
"	Alkalihydroxyd und dann Alkalichlorid	Lysalbin- od. Protalbinsäure
"	"	"
Quecksilberchlorür	Chlorion (Cl′)	Eiweißkörper
"	Chlornatrium	"
Bromsilber	—	Gelatine
"	Alkalihydroxyd und dann Alkalibromid	Lysalbin- od. Protalbinsäure
"	"	"
Merkurobromid	Bromion (Br′)	Eiweißkörper
Jodsilber	—	Gelatine

Ausgangsmaterial	Hersteller und Nummer im Literatur-Verzeichnis	Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Nickelnitrat	Müller 1904 290		
Kobaltonitrat	„ 1904 290		
Natriumurethan	Ephraim 1902 269		Benzolosol (nach Trocknen irreversibel)
latriummalonsäure-ster oder Natrium-:etessigester u. deren nfache Alkylsubsti-:utionsprodukte in :nzolischer Lösung	Paal 1906 301	346	„
latriumäthylmalon-säureester	Paal u. Kühn 1908 307	346	Benzolosol und Aetherosol
latriummalonsäure-ter in benzolischer Lösung	„ „ „ 1906 305	346	Benzolosol
latriumäthylmalon-säureester	„ „ „ 1908 308	346	Benzolosol und Aetherosol
„	„ „ „ 1908 308	346	„
—	Lobry de Bruyn 1900 263	323	
Silbernitrat	„ „ „ 1902 274	323	Reversibles Hydrosol
„	Kalle & Co. 1903 285		„ „
„	Paal u. Voß 1904 292	339	
Merkurosalze	Heyden 1903 283	325	„ „
Merkuronitrat	Galewski 1904 287		
—	Lobry de Bruyn 1900 263	323	
Silbernitrat	Kalle & Co. 1903 285		„ „
„	Paal u. Voß 1904 292	342	„ „
Merkurosalze	Heyden 1903 283	325	„ „
—	Lobry de Bruyn 1900 263	323	

Natur der dispersen Phase	Fällungsmittel	Schutzkolloid
Jodsilber	Alkalihydroxyd und dann Alkalijodid	Lysalbin- od. Protalbinsäure
"	"	"
Merkurojodid	Jodion (J')	Eiweißkörper
Bleijodid	—	Gelatine
Silberkarbonat	Natriumkarbonat	Lysalbin- od. Protalbinsäure
"	"	"
Silberchromat	—	Gelatine
"	Kaliumchromat	Rohrzucker
"	Chromation (ClO_4'')	Eiweißkörper
Silberphosphat	Dinatriumphosphat	Lysalbin- od. Protalbinsäure
"	"	"
Eisenarseniat	Alkali- oder Ammoniumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure	"
Kupferferrozyanid	—	Gelatine
Berlinerblau	—	"
Azetylenkupfer	Azetylen	"

Ausgangsmaterial	Hersteller und Nummer im Literatur-Verzeichnis	Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Silbernitrat	Kalle & Co. 1903 285		Reversibles Hydrosol
„	Paal u. Voß 1904 292	344	„ „
Merkurosalze	Heyden 1903 283	325	„ „
—	Lobry de Bruyn 1900 263	323	
Silbernitrat	Kalle u. Co. 1903 285		„ „
„	Paal u. Voß 1904 292	327	„ „
—	Lobry de Bruyn 1900 263	323	
Silbernitrat	„ „ „ 1902 274	323	
„	Heyden 1903 284	326	„ „
„	Kalle & Co. 1903 285		„ „
„	Paal & Voß 1904 292		„ „
Ammoniakalisches Eisenarseniat	Kalle & Co. 1902 277	327	„ „
—	Lobry de Bruyn 1900 263	323	
—	„ „ „ 1900 263	323	
Kupferchlorür in Ammoniak	Küspert 1903 278	323	



II.

Dispersionsmethoden

Die mechanisch-chemischen Dispersionsmethoden

Literatur-Verzeichnis

109. Davy, H., An Account of some new analytical Researches on the Nature of certain Bodies, particularly the Alkalis, Phosphorus, Sulphur, Carbonaceous Matter, and the Acids hitherto undecompounded; with some general observations on chemical Theory. — Phil. trans. 1809, Part. I, 39—104, spez. 78 (1808)

110. Davy, H., Versuche über die Zersetzung und Zusammensetzung der Boraxsäure. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Physik 2, 48—57 (1811)

111. Berzelius, J. J., Untersuchung der Zusammensetzung der eisenhaltigen blausauren Salze. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Physik 30, 1—68, spez. 34—35 (1820)

12. Bischhoff, G., Chemische Untersuchungen der Niederschläge aus den sauren Metallauflösungen durch Schwefelwasserstoff. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Physik 39, 38—64, spez. 43 (1823)

13. Berzelius, J. J., Kolloides Bor, Undersökning af Flusspatsyran och dess märkvärdigaste Föreninger. — K. Vetenskapacademiens Handlingar för år 1824, 46 - 98, spez. 89—90 (1824)

14. Berzelius, J. J., Untersuchungen über die Flußspatsäure und deren merkwürdigste Verbindungen. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 1, 1—41, 169—230; (2) 2, 113—150 (1824); (2) 4, 1—23, spez. 17—57 (1825). Kolloides Silizium, spez. (2) 1, 221 u. folg. Kolloides Bor, spez. (2) 2, 139. Kolloides Zirkon, spez. (2) 4, 122. Kolloide Zirkonerde, spez. (2) 4, 139

15. Berzelius, J. J., Ueber die Verbindung der Essigsäure mit dem Kupferoxyde. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 2, 233 (1824)

16. Berzelius, J. J., Kolloides Bor, Berzelii Årsberättelse 1825, 73—74, (1825)

17. Berzelius, J. J., Bidrag till en närmare kännedom af Molybden. — K. Vetenskapsacademiens Handlingar för år 1825, 145—179 (1825). Berzelii Årsberättelse 1826, 135 (1826)

18. Berzelius, J. J., Beitrag zur näheren Kenntnis des Molybdäns. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 6, 331—351, spez. 336—340, 369—392 (1826)

19. Berzelius, J. J., Ueber die Schwefelsalze IV. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 7, 261 (1826)

320. Magnus, G., Ueber die Auflösung des Selens durch Schwefelsäure. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 10, 491 (1827); (2) 14, 328 (1828)
321. Berzelius, J. J., Ueber das Vanadin und seine Eigenschaften. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 22, 1 (1831)
322. Berzelius, J. J., Kolloides Kieseldioxyd, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 2, 122, 123 (Dresden u. Leipzig 1833)
323. Berzelius, J. J., Kolloides Bor, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 1, 320, 321 (Dresden u. Leipzig 1833)
324. Berzelius, J. J., Kolloides Wolframsulfid, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 3, 126 (Dresden u. Leipzig 1834). Kolloides Schwefelosmium, ibid., 209. Kolloides Schwefeliridium, ibid., 222, Kolloides Schwefeleisen, ibid., 439
325. Anthon, E. F., Ueber Wolframsäurehydrat. — Journ. f. pr. Chem. 9, 6—11 (1836)
326. Mohr, Neue blaue Tinte aus Berlinerblau. — Ann. d. Pharm. 34, 348 (1840)
327. Karmarsch, K., Ueber die Bereitung einer Berlinerblau-Auflösung, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angewendet werden kann. — Journ. f. pr. Chem. 20, 175—184 (1840)
328. Rose, H., Ueber die Titansäure. — Ann. d. Physik u. Chem. (2) 61, 507 (1844)
329. Berzelius, J. J., Kolloides Bor, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., 1, 315 (Dresden u. Leipzig 1844)
330. Kühn, H., Ueber die Auflöslichkeit der Kieselsäure im Wasser. — Journ. f. pr. Chem. 59, 1—7 (1853)
331. Péan de Saint-Gilles, Action de la chaleur sur l'hydrate et sur l'acétate ferriques. — C. r. de. l'Acad. des sciences 40, 1243—1247 (1855)
332. Wöhler, F., et Sainte-Claire Deville, H., Du Bore. — Ann. de Chim. et de Phys. (3) 52, 63—92 (1858). Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, 67—73 (1858)
333. Winkler, A., Leichte Löslichkeit der Kieselsäure in salzsaurem Alkohol; eine charakteristische Eigenschaft der Kieselsäure derjenigen durch verdünnte Säuren zersetzbaren Silikate, welche durch Feuer entstanden sind. Mit einem Zusatze von Dr. W. Knop. — Chem. Centr.-Blatt (2) 4, 673—676 (1859)
334. Graham, T., Liquid Diffusion applied to Analysis. — Phil. Trans. 151, Part. I, 183—224 (1861). Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, 1—77 (1862). Ann. de Chim. et de Phys. (4) 3, 127 (1864)
335. Bahr, J. F., Om en ny Metalloxid. — Öfvers. af. Kongl. Vetensk.-Akad. Förhandl. 19, 415—423 (1862)
336. Graham, T., Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Kolloidsubstanzen. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, 65—79 (1865). C. r. de l'Acad. des sciences 59, 174—182 (1864)
337. Brücke, E., Verwendung des löslichen Berlinerblaus. — Archiv für mikrosk. Anatomie II (1866) Chem. Centr.-Blatt (3) 1, 47
338. Reindel, F., Ueber Berlinerblau. — Journ. f. pr. Chem. 102, 38—46 (1867)
339. Reindel, F., Das lösliche Berlinerblau. — Journ. f. pr. Chem. 102, 255—256 (1867)

340. Schorss, J., Vorlesungs-Versuche I. Ueber einige Wirkungen der Sonnenstrahlen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3, 11—13 (1870)

341. Löw, O., Ueber die Löslichkeit des Kupferoxydes und des Eisenoxydes in Kali- und Natronlauge. — Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 463—464 (1870)

342. Skey, W., (Löslichmachung reiner Kieselsäure). — Chem. News 22, 236 (1870)

343. Reynolds, J. E., Research on a new group of colloid bodies, containing mercury and certain members of the series of fatty ketones. — Chem. News 23, 217—219 (1871). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4, 483—484 (1871)

344. Hilger, A., Die Löslichkeit von Tellur und Selen in Schwefelsäure. — Liebig's Ann. 171, 211—212 (1874)

345. Cleve, P. T., Sur les combinaisons du thorium. — Bull. soc. Chim. de Paris (2) 21, 116—123, spez. 117 (1874)

346. Le Chatelier, H. A., Dialyse du silico-aluminate du soude. — C. r. de l'Acad. de sciences 78, 1046—1049 (1874). Bull. soc. Chim. de Paris 22, 156 (1874). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7, 654 (1874)

347. Wright, L. T., Some Notes on Hydrated Ferric oxid and its Behaviour with Hydrogen sulphide. — Journ. Chem. Soc. 43, 156—163 (1883). Chem. News 47, 70 (1883)

348. Wright, L. T., Ueber Kupfersulfid im Kolloidzustande. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 1448 (1883)

349. Spring, W., Ueber Kupfersulfid im Kolloidzustande. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 1142—1143 (1883). Chem. News 48, 101 (1883)

350. Grimaux, E., Sur quelques substances colloïdales. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 1434—1437 (1884). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17: III, 344 (1884)

351. Grimaux, E., Sur quelques composés colloïdaux dérivés de l'hydrate ferrique. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 1485—1488 (1884). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17: III, 344 (1884)

352. Grimaux, E., Sur des sels ferriques colloïdaux. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 1540—1542 (1884). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17: III, 346 (1884)

353. Grimaux, E., Sur la coagulation des corps colloïdaux. — C. r. de l'Acad. des sciences 98, 1578—1582 (1884)

354. Ditte, A., Recherches sur le vanadium; propriétés de l'acide vanadique. — C. r. de l'Acad. des sciences 101, 698—702 (1885)

355. Schulze, H., Ueber das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure. — Journ. f. pr. Chem. (2) 32, 390—407 (1885)

356. Muthmann, W., Zur Frage der Silberoxydulverbindungen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 983—990 (1887)

357. Spring, W., et de Boeck, G., Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal. — Bull. soc. Chim. de Paris (2) 48, 165—170 (1887)

358. Spring, W., et de Boeck, G., Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau. — Bull. soc. Chim. de Paris (2) 48, 170—173 (1887)

359. Prost, E., Sur le sulfure de cadmium colloïdal. — Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 14, 312—321 (1887)

360. Winssinger, C., Recherches sur l'état colloïdal. — Bull. Acad. Roy Belg. (3) 15, 390—406 (1888). Bull. soc. Chim. de Paris (2) 49, 452—457 (1888)

361. Schneider, E. A., Ueber die relative Basizität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums. — Liebig's Ann. 257, 372—380 (1890)

362. Schneider, E. A., Ueber kolloide Sulfide des Goldes. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2241—2247 (1891)

363. Linder, S. E., and Picton, H., Some Metallic Hydrosulphides. — Journ. Chem. Soc. 61, 114—36 (1892). Chem. News 65, 46 (1892)

364. Picton, H., The Physical Constitution of some sulphide solutions. — Journ. Chem. Soc. 61, 137—147 (1892)

365. Picton, H., and Linder, S. E., Solution and Pseudo-solution. — Journ. Chem. Soc. 61, 148—172 (1892)

366. Buchner, G., Ueber eine lösliche kolloide Modifikation des Bariumsulfats. — Chem. Zeitung 17, 878 (1893)

367. Schiff, H., Ueber kolloide Modifikationen kristallisierbarer Salze. — Chem. Zeitung 17, 1000 (1893)

368. Schneider, E. A., Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 80—83 (1894)

369. Schneider, E. A., Ueber phosphorsaures Eisenoxyd. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 84—87 (1894)

370. Ostwald, W., Kolloides Thallojodid, Die Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1904, 209 (1. Aufl. 1894)

371. Delafontaine, M., On some colloidal compounds of the rare Metals. — Chem. News 73, 284 (1896)

372. Krüß, G., Zur Chemie des Thoriums. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 361—366 (1897)

373. Zsigmondy, R., Die chemische Natur des Cassius'schen Goldpurpurs — Liebig's Ann. 301, 361—387 (1898)

374. Senderens, J. B., Sur un nouvel acide antimonique soluble et ses antimoniates. — Bull. soc. Chim. de Paris (3) 21, 47—58 (1899)

375. Hantzsch, A., Ueber die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten — Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 289 (1902)

376. Rubenbauer, J., Ueber die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 331 (1902)

377. Herz, W., Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 454—458 (1902)

378. Minet, A., (Ueber die Natur eines Eisenoxyds in alkoholischer Lösung) — Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 16, 209—210 (1902)

379. Fischer, W., und Herz, W., Ueber das Chromhydroxyd. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 352—358 (1903)

380. Wedekind, E., Ueber kolloides Zirkonium. Ein Fall der Bildung eines einfachen kolloiden Körpers ohne Mitwirkung besonderer mechanischer oder chemischer Ursachen. — Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 630 (1903)

381. Lorenz, R., Eine kolloide Form des Bors. — Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 631 (1903)

382. Fischer, H. W., Studien über Metallhydroxyde I. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 39—53 (1904)

383. Duclaux, J., Nature chimique des solutions colloidales. — C. r. de l'Acad. des sciences 138, 144—146 (1904)

384. Sell, J. W., On a soluble colloidal form of ferric and of other phosphates. — Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 388 — 390 (1904)
385. Trillat, A., Propriétés de solutions colloïdales organométalliques à base de manganèse. — Bull. soc. Chim. de Paris (3) 31, 811 — 815 (1904)
386. Paternò, E., e Mazzucchelli, A., Le proprietà colloidali del fluoruro di calcio. — Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 12:II, 420 — 428. Gazz. chim. ital. 34:I, 389 — 409 (1904)
387. Schweickert, H., Bonn, Verfahren zur Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydroxyd ohne Dialyse. — (Patent) D. R. P. Kl. 12n, Nr. 173773 vom 8. 7. 1904 (2. 7. 1906)
388. Tubandt, C., Ueber die alkalischen Kobaltoxydullösungen. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 368 - 373 (1905)
389. Wedekind, E., Ueber die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 385 — 395 (1905)
390. Chemische Werke von Dr. Heinrich Byk, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Erdalkalisalzen in kolloider oder gelatinöser Form. — (Patent) D. R. P. Kl. 12m, Nr. 178763 vom 7. 2. 1905 (11. 12. 1906)
391. Kurilow, B., Ueber den Uebergang von kristallinischen zu kolloiden Körpern. — Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 209 — 218 (1906)
392. Müller, A., Bemerkungen über das Hydrosol des Thoriumhydroxydhydrats. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 2857—2859 (1906)
393. Szilard, B., Sur un composé colloïdal du thorium avec de l'uranium. — C. r. de l'Acad. des sciences 143, 1145 —1147 (1906)
394. Neuberg, C., und Neimann, E., Ueber gelatinöse anorganische Erdalkalisalze. — Biochem. Zeitschr. 1, 166 —176 (1906)
395. Kužel, H., Verfahren zur Herstellung kolloider Elemente. — (Patent) Oesterreichische Patentanmeldung Kl. 12b, Nr. A 2573/06 vom 26. 4. 1906
396. Kužel, H, Verfahren zur Peptisation von koagulierten, kolloiden Elementen. — (Patent) Oesterreichische Patentanmeldung, Kl. 12b, Nr. A 2572/06 vom 26. 4. 1906
397. Kužel, H., Verfahren zur Peptisation der koagulierten Kolloide der Elemente: Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor und Silizium. — (Patent) D. R. P. Kl. 12g, Nr. 186980 vom 28. 4. 1906 (19. 7. 1907)
398. Duclaux, J., Lavage des précipités colloïdaux. — C. r. de l'Acad. des sciences 143, 296 - 298 (1906)
399. Kempe, B., Zur Darstellung kolloider Kieselsäure. — Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 43 — 44 (1906)
400. Schmidt, F. W., Ueber das kolloide weiße Zinnoxysulfid. — Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 129 —135 (1906)
401. Duclaux, J., Recherches sur les substances colloïdales, Paris 1904. — Journ. de chimie Physique 5, 29 (1907)
402. Szilard, B., Sur les hydrates colloïdaux de thorium, de zirconium et d'uranyle. — Journ. de chimie Physique 5, 488 — 494 (1907)
403. Szilard, B., Action de l'azotate de thorium et de l'azotate d'uranyle sur les albumines. — Journ. de chimie Physique 5, 495 — 496 (1907)

404. Szilard, B., Sur les hydrates colloïdaux hétérogènes d'uranyle, de thorium, de zirconium, de plomb, d'yttrium, de fer et de cuivre. — Journ. de chimie Physique 5, 636—646 (1907)

405. Müller, A., Ueber Zirkoniumsalze und kolloides Zirkoniumoxydhydrat. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 316—324 (1907)

406. Hauser, O., Sulfate der Zirkonerde. V. Ueber die Einwirkung von Zirkonhydroxyd auf Zirkonsulfatlösungen und das angebliche Salz $ZrOSO_4$. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 208—212 (1907)

407. Lottermoser, A., Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide. — Journ. f. pr. Chem. (2) 75, 293—306 (1907)

408. Orlow-Staraja, N. A., Ueber ein neues Neodymsalz. — Chem. Zeitung 21, 1119 (1907)

409. Müller, A., Ueber die Herstellung kolloider Lösungen durch Anätzung von Hydrogelen. — Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 2, Suppl. 6—8 (1907)

410. Fischer, A. W., Untersuchungen über Metallhydroxyde. — Habilitationsschrift, Breslau 1907

411. Neuberg, C., Ueber kolloide und gelatinöse Kalzium- und Magnesiumverbindungen. — Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1907, 820—821 (Sitzung vom 21. November 1907)

412. Neuberg, C., und Rewald, B., Ueber kolloide und gelatinöse Verbindungen der Erdalkalien. — Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 2, 321 bis 324, 354—357 (1908)

413. Lottermoser, A., u. Rothe, A., Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges II. Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber. — Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 359—383 (1908); s. a. Kolloid-Zeitschr. 3, 31 (1908)

414. Müller, A., Ueber die Herstellung von Metallhydrosolen durch Anätzung (Peptisation) der Gele. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 57, 311—322 (1908)

Allgemeiner und geschichtlicher Teil.

Ueber den inneren Mechanismus der Erscheinungen, auf dem die unter den Titel „Mechanisch-chemische Dispersionsmethoden" zusammengeführten Verfahren fußen, wissen wir nur wenig Bestimmtes. Die Erscheinungen selbst sind seit langem bekannt, erst die allerletzten Jahre aber haben einige Klarheit über deren Reaktionsmechanismus verbreitet. Das Verdienst, dies getan zu haben, gebührt, wie ich schon hervorgehoben habe, in erster Linie Lottermoser.

Die Methoden der mechanisch-chemischen Dispersion haben mit allen Dispersionsmethoden dasjenige gemeinsam, daß als Ausgangsmaterial die zur dispersen Phase gewünschte Substanz selbst benutzt wird, so daß also hier wenigstens scheinbar keine chemischen Umlagerungen im gewöhnlichen Sinne sich abspielen. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich hauptsächlich um Ionenreaktionen.

„Vorausgesetzt, daß die entsprechenden Stoffe sich schon in einem höchst fein verteilten Zustande befinden, kann man dieselben durch Zuführung eines ihrer Ionen (oft auch des einen oder des anderen Ions) in höherer Konzentration, als der betreffende Stoff selbst in Wasser zu liefern imstande ist (bis zu einer Maximalkonzentration, wegen des gleichzeitig anwesenden anderen Ions des das hydrosolbildende Ion liefernden Elektrolyten), in das Hydrosol verwandeln." Man darf also mit Lottermoser behaupten, daß „die Darstellungsmethoden vieler Hydrosole, welche sich auf eine Anätzung des Gels durch irgend ein Lösungsmittel stützen, nichts anderes bedeuten als die Erzeugung des für die Hydrosolbildung nötigen Ions. Nur muß in diesem letzten Falle eine ausgiebige Waschung, resp. Dekantation mit reinem Wasser folgen, um die Hydrosolbildung in die Erscheinung treten zu lassen, weil die Gesamtelektrolytkonzentration, auch die des hydrosolbildenden Elektrolyten, zunächst zu hoch ist, um das Hydrosol entstehen zu lassen. Aber sobald man eine genügende Verdünnung erreicht hat, d. h. unter den Schwellenwert der Gelbildungswirkung gekommen ist, tritt der gewünschte Erfolg ein".

Hinsichtlich der Technik dieser Methoden können wir also zwei verschiedene Operationsreihen unterscheiden. Erstens muß das Material sehr fein zerteilt werden, denn es muß „eine solche Oberflächenbeschaffenheit haben, daß die weitere Zerkleinerung der Molekularkomplexe oder die Quellung, auf die ja die Hydrosolbildung zurückgeführt werden muß, von statten gehen kann". Zweitens muß das hydrosolbildende Ion in geeigneter Konzentration zugeführt werden. Bei Ausführung der letzteren Operation kann man in zweierlei Weise vorgehen. Wenn es z. B. notwendig war, behufs der Herstellung eines genügend feinzerteilten Materials, das hydrosolbildende Ion im Ueberschuß zuzusetzen, richtet sie sich darauf, die Konzentration desselben zu vermindern („die Auswaschungsmethoden"). Wurde aber bei der Zerkleinerung das hydrosolbildende Ion gar nicht oder nicht in hinreichender Konzentration zugesetzt, so muß nachträglich die Konzentration desselben vermehrt werden („die Peptisationsmethoden").

Die Feinverteilung des Materials kann entweder direkt auf chemischem Wege durch die Herstellungsweise desselben ausgeführt werden oder auch nachträglich durch Kombinieren mechanischer und chemischer Mittel.

* * *

Die ersten Beobachtungen, die sich auf das Entstehen kolloider Lösungen durch chemische Dispersion beziehen, sind von Davy, Berzelius, Thénard und Gay-Lussac mitgeteilt worden. Davy reduzierte 1809 Borsäure mit Kalium und wusch die Schmelze mit warmem Wasser aus. „The solutions obtained, when passed through a filter, had a faint olive tint, and contained sub-borate of potash and potash. In cases, when instead of water, a weak solution of muriatic acid was used for separating the saline matter, from the inflammable matter, the fluid came through the filter colourless." Im Jahre 1824 schreibt Berzelius in Kongl. Vetensk.-Acad. Handl. Stockholm: Då det på detta sätt erhållna boron var så orent, beredde jag annat af smält och pulveriserad boraxsyra, som i en liten väl betäckt jerndegel, ställd i en degel af platina, reducerades medelst kalium i glödgningshetta. Boron var äfven denna gången svår att uttvätta, och dertill kom nu den omständighet, att i mån som salt blef afskiljdt, blandade sig boron med vattnet och geck igenom filtrum, samt slutligen, ju renare massan blef från salt ju mer boron upptogs af vattnet, så att slutligen en klar gul vätska geck igenom pappert

Till förekommande af denna upplösning, trättade jag boron först med en upplösning af salmiak och sedan med alkohol för att afskilja salmiaken"[81]). In seinem „Årsberättelse" für 1825 wird diese Erscheinung noch ausführlicher besprochen in Zusammenhang mit einer neuen Methode zur Darstellung von Bor aus Fluorborkalium und Kalium, und in der fünften Auflage seines Lehrbuches vom Jahre 1843 schreibt er über diese Auflösungen von Bor in Wasser: „Beim Auswaschen zeigt es gewöhnlich die Erscheinung, daß, nachdem die erste Flüssigkeit, welche, nach den verschiedenen Operationsweisen, entweder borsaures Kali oder Fluorkalium enthält, abgeschieden ist, die hierauf durchgehende Flüssigkeit sich zu färben anfängt, so daß endlich, wenn alles Salz weg ist, eine dunkelgelbe Auflösung durchs Filtrum geht. Dies ist eine Auflösung von Bor in Wasser. Man kann sie verhindern, wenn das Auswaschen mit einer verdünnten Salmiakauflösung und zuletzt, zur Wegschaffung des Salmiaks, mit Alkohol geschieht. Die Auflösung von Bor im Wasser ist gelb, mit einem Stich ins Grüne; wird sie mit Salmiakauflösung vermischt, so trübt sie sich und nach einer Weile fällt der Bor zu Boden. Wird sie zur Trockne verdampft, so hinterläßt sie den Bor als einen durchscheinenden gelbgrünen Ueberzug, der bei vollkommenem Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt und zu einem gröblichen Pulver zerfällt. Durch Erhitzen im luftleeren Raume oder in nicht Sauerstoff haltenden Gasarten verliert der Bor diese Art von Auflöslichkeit in Wasser. Diese Löslichkeit eines nicht gasförmigen und nicht flüchtigen Grundstoffes in Wasser ist bis jetzt eine dem Bor nur allein angehörige Eigenschaft. Sie scheint auszuweisen, daß auch das Bor verschiedene allotropische Zustände hat, von denen einer entsteht, wenn sich das mit überschüssigem Kalium reduzierte Bor mit einer Portion von diesem Ueberschuß verbindet, welche sich davon auf nassem Wege durch Oxydation auf Kosten des Wassers wieder abscheidet und der andere eintritt, wenn man Bor für sich der Glühhitze aussetzt."

[81]) Oder in deutscher Uebersetzung: „Da das auf diese Art erhaltene Boron sehr unrein war, so bereitete ich anderes von geschmolzener und gepulverter Boraxsäure, welche in einem kleinen wohlbedeckten Eisentiegel, der in einem Platintiegel stand, mittelst Kalium bei der Glühhitze reduziert ward. Das Boron war auch diesmal schwer auszuwaschen, und dazu kam noch der Umstand, daß es sich in dem Maße, als das Salz von ihm abgeschieden wurde, mit dem Wasser vermischte und durchs Filtrum ging; es ward zuletzt so viel Boron vom Wasser aufgenommen, daß eine klare gelbe Flüssigkeit durchs Papier lief. Um dieser Auflösung zuvorzukommen, wusch ich das Boron zuerst mit einer Auflösung von Salmiak und darauf mit Alkohol, um den Salmiak wegzunehmen."

Viel später (1858) haben dann Wöhler und St. Claire-Dev... dieselbe Erscheinung beschrieben. Nach einer Angabe von Berzeli... in dem Jahresbericht von 1825 sollen Thénard und Gay-Lussa... auch diese Eigenschaft des Bors beobachtet haben. Sie schrieb... dieselbe der Gegenwart des Alkalis zu, aber Bor ist doch, so bemer... Berzelius, unlöslich im Alkali.

Nach unseren gegenwärtigen Vorstellungen erklärt sich die Sac... so, daß bei Reduktion von Borsäure mit Kalium das Bor in so fei... zerteiltem Zustand ausgeschieden wird, daß die Hydroxylionen d... gleichzeitig sich bildenden Alkalis imstande sind, das Bor in d... Hydrosolzustand zu überführen. Es ist dies also ein gutes Beisp... für die Herstellung einer kolloiden Lösung aus einem mit chemisch... Mitteln feinzerteilten Materials durch Verminderung der Konzentrat... des hydrosolbildenden Ions.

In analoger Weise verhält sich das mit Kalium aus SiO_2 reduzier... Silizium. Berzelius schreibt darüber: „Auf die letztgenannte ... (Zusammenschmelzen von Kalium und Kieselerde) versuchte Da... die Reduktion der Kieselerde und erhielt dabei, neben dem Sili... von Kali, eine braune pulverige Materie, die sich mit graugrüner Farb... in Wasser auflöste. Dieselbe Farbe bemerkte auch ich bei der Flüssig... keit, sie verschwindet aber, wenn sich jene geklärt hat."

In seinen Abhandlungen über „die Flußspatsäure und deren merk... würdigsten Verbindungen" hat Berzelius auch eine Beobachtung üb... die Bildung von kolloidem Zirkonium mitgeteilt. „Flußspatsaur... Zirkonkali" wurde mit Kalium reduziert und das Reaktionsprodukt m... verdünnter Salzsäure behandelt. „Nach 5 Stunden wurde die Flüssigke... filtriert und das auf dem Filtrum bleibende Zirkonium ausgewasche... nachdem aber die saure Flüssigkeit durchs Filtrum gegangen war, f... das Wasser an sich zu färben, wurde dunkelbraun und durchsich... war aber im reflektierten Lichte dunkelgrau und undurchsichtig. Kochendes Wasser wurde auf dieselbe Art unklar, so wie das kalte, aber die durchgegangene gefärbte Flüssigkeit trübte sich, als sie ruhig stehen blieb, was besonders durch gleichzeitiges Erwärmen beförde... wurde. Zusatz von Salmiak fällte sie sogleich. Das Zirkonium wu... deshalb gleich wie das Boron zuerst mit einer Auflösung von Salmia... und dann mit Alkohol ausgewaschen."

Uebrige ältere Beobachtungen auf dem Gebiete der Auswaschung... methoden beziehen sich ausschließlich auf die Säuren des Kiese... Wolframs und Molybdäns, sowie auf die Metallsulfide.

„Lösliche Molybdänsäure“ hat Berzelius 1825 in Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm und 1826 in seinem „Årsberättelse“ sowie in den Ann. der Physik beschrieben. „Dieses Hydrat (z. B. aus Molybdänchlorid mit Ammoniak gefällt) ist in Wasser löslich; wenn man es mit Ammoniak fällt, sieht man, daß die erhaltene Fällung zuerst wieder aufgelöst wird; dieselbe wird schließlich beständig und das Hydrat wird dann vollständig gefällt, weil es in Wasser, das Salze, besonders Ammoniumsalze, aufgelöst enthält, unlöslich ist. Wenn dieselben während des Auswaschens weggeführt werden, beginnt das Hydrat sich wieder zu lösen und wird schließlich zu einer rotgelben Flüssigkeit völlig aufgelöst.“

Kolloide Kieselsäure — b-Kieselsäure — erhielt Berzelius durch Behandeln von $SiFl_4$ mit Wasser und Waschen des entstandenen Niederschlags. „Die Lösung ist geschmacklos und rötet nicht das Lackmuspapier; beim Verdunsten setzt sie die Kieselsäure in Gestalt einer weißen, erdigen, nicht im mindesten kristallinischen Masse ab, die von neuem in Wasser löslich ist.“

Kolloide Wolframsäure war Anthon 1836 bekannt. Bei fortgesetztem Waschen der wasserfreien gelben Wolframsäure wurde das Waschwasser milchig und ging trübe durchs Filter.

Zwanzig Jahre nach der Publikation Berzelius' über lösliche Kieselsäure hat Kühn (1853) einige Angaben „Ueber die Auflöslichkeit der Kieselsäure in Wasser“ gemacht. Er konnte durch Behandeln von Kieselsäuregallerte mit Wasser leicht „vollkommen beständige Lösungen von 5 und mehr Proz. Gehalt“ herstellen. „Die Hauptbedingung zur Darstellung einer solchen Auflösung besteht darin, daß Kieselsäuregallerte, welche dazu dienen soll, in möglichst ausgedehnter Beschaffenheit bereitet und gewissermaßen so lange in statu nascendi erhalten wird, bis sie zur Auflösung hinlänglich vorbereitet ist.“

Diese Notiz ist insofern bemerkenswert, als sie den Einfluß der Feinzerteilung des Materials hervorhebt. Eine analoge Bemerkung findet sich in einem Aufsatz von Senderens (1899) über die Herstellung von löslicher Antimonsäure durch Auswaschen von neugefälltem Antimonsäuregel. „Mis au contact de l'eau après sa dessiccation à l'air, l'hydrate antimonique $Sb_2O_5 . 6H_2O$ s'y dissout à peine. — Il n'en est plus de même lorsqu'on introduit dans l'eau l'hydrate récemment précipité. Celui-ci, en effet, se dissout même à froid en proportion notable, à la condition toutefois de le débarrasser par des lavages à l'eau froide de toute trace d'acide minéral qui empêcherait sa dissolution

Beobachtungen über das Entstehen kolloider Lösungen von Metallsulfiden durch Verminderung der Konzentration eines schon behufs der Herstellung zugesetzten hydrosolbildenden Ions finden sich in der dritten Auflage des Berzelius'schen Lehrbuches. Das aus einem Sulfowolframat durch Säure gefällte Wolframsulfid „ist in dem Grade in Wasser löslich, daß es sich beim Auswaschen beständig vermindert und das durchlaufende Wasser sich gelb färbt. Von kochendem Wasser wird es in bedeutender Menge mit bräunlichgelber Farbe aufgelöst aber durch Zusatz von Salmiak oder Säure kann der größte Teil des Sulfids wieder niedergeschlagen werden. Säuren machen es indessen nicht ganz unlöslich, denn wenn man es auch mit saurem Wasser auszuwaschen versucht, so läuft dieses doch stets gelb gefärbt durch." Analoge Bemerkungen macht Berzelius auch beim Besprechen der Eigenschaften des Schwefeliridiums und Schwefeleisens. In neuerer Zeit sind unter anderem von Spring und de Boeck Versuche in dieser Richtung angestellt worden. So wurde z. B. kolloides Kupfersulfid durch Auswaschen eines durch Fällen eines Kuprisalzes mit H_2S erhaltenen Niederschlages bereitet.

Endlich sei erwähnt, daß Hans Schulze ähnliche Beobachtungen beim Auswaschen von metallischem Wolfram machte, das man durch Schmelzen von Wolframsäure mit Zyankalium erhalten hat. In seinem Aufsatz über das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure schreibt er weiter: „Herr Prof. Dr. Winkler in Freiberg teilte mir seinerzeit mit, es komme beim Auswaschen des durch ameisensaures Natrium erhaltenen Platinschwarzes häufig vor, daß nach vollständiger Entfernung der löslichen Salze das Platin ‚durchzulaufen' beginne und daß man bei fortgesetztem Auswaschem schließlich eine schwarze Flüssigkeit erhalte, aus der sich das Platin selbst bei langem Stehen nicht absetze."

Da es ja eigentlich nur ein günstiger Zufall ist, wenn bei der Herstellung des Materials der dispersen Phase ein als Solbildner verwendbares Ion im Reaktionsgemisch auftritt, so ist es von vornherein klar, daß die einfachen Auswaschungsmethoden nur eine untergeordnete Rolle bei der Darstellung kolloider Lösungen spielen können. Unter den chemisch-mechanischen Dispersionsmethoden sind deshalb die Peptisationsmethoden die bei weitem wichtigsten.

* * *

Auch auf dem Gebiete der Peptisationsmethoden ist Berzelius als Altmeister zu nennen. In der vielerwähnten dritten Auflage seines Lehrbuches beschreibt er die Herstellung von kolloidem SiO_2 durch

Peptisation mit Alkalien in folgender überaus klarer Sprache: „Die feuerbeständigen Alkalien dagegen, sowohl die Hydrate als die kohlensauren, verwandeln auch auf nassem Wege die Kieselsäure in b-Kieselsäure. Kocht man z. B. feingeriebene Kieselsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so verwandelt sie sich nach und nach in b-Kieselsäure und löst sich auf. Das kohlensaure Alkali zersetzt sich dabei nicht, und es entwickelt sich kein Kohlensäuregas. Ist die Lösung konzentriert, so gesteht sie beim Erkalten zur Gallerte. Verdünnt man die Lösung mit siedendem Wasser, so bleibt die Kieselsäure, selbst nach dem Erkalten, aufgelöst; erst nach einiger Zeit setzt sich ein wenig ab, wenn das kohlensaure Alkali gesättigt war. Das Alkali in dieser Lösung kann man vollständig mit einer Säure sättigen, ohne daß sich Kieselsäure abscheidet, zum Beweis, daß sie darin nicht vom Alkali, sondern vom Wasser aufgelöst erhalten wird. — Dieser Art der Auflösung scheint sich die Natur zu bedienen, um wenigstens die größeren Mengen von Kieselsäure aufzulösen, die man in den alkalischen heißen Quellwassern aufgelöst findet. In den nicht alkalischen scheint sie vom bloßen Wasser aufgelöst zu sein; denn alle unsere Quellwasser enthalten Kieselsäure, und zuweilen macht sie die größte Menge der darin enthaltenen fremden Bestandteile aus. Nur durch Verdunstung des Wassers läßt sie sich daraus abscheiden."

Die Peptisation von Kieselsäuregallerte durch Ammoniak hat Kühn 1853 beobachtet.

Die „Auflöslichkeit" von Zinnoxyd und Titanoxyd war Berzelius schon 1820 bekannt, denn er schreibt in einem Aufsatze über die eisenhaltigen blausauren Salze, nachdem er das durch Peptisation (oder Auswaschen) gebildete lösliche Berlinerblau beschrieben hat: „Diese Auflöslichkeit einer Verbindung, welche unter anderen Umständen so unauflöslich ist, scheint von gleicher Natur zu sein mit der Auflöslichkeit des Zinnoxyds, des Titanoxyds und der Kieselerde, welche sich oft sehr lange in reinem Wasser aufgelöst erhalten können; und der Umstand, daß sich diese Auflöslichkeit bei dem Berlinerblau auch nach der Behandlung mit Salzsäure erhält, zeigt, daß sie nicht etwa in einem Ueberschuß von Basis begründet ist." Berlinerblau wurde später (1840) von Stephen und Nash (mitgeteilt durch Mohr) mit Oxalsäure peptisiert.

Heinrich Rose beschrieb näher die Auflösung von Titansäure durch HCl und Péan de Saint-Gilles gelang es durch anhaltendes Kochen Ferrihydroxyd (mit Alkali oder Alkalikarbonat gefällt) zu peptisieren.

Diese spärlichen Tatsachen bildeten während der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts unsere Kenntnisse von der Bildung kolloider Lösungen durch Peptisation bis zu den Jahren 1861 und 1864, wo Thomas Graham seine fundamentalen Arbeiten puplizierte. Unter den Metalloxyden stellte er kolloides Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 durch Peptisation mit den entsprechenden Chloriden her. Kolloide Titansäure erhielt er durch Peptisation von Titansäuregel mit wenig Chlorwasserstoffsäure und die Ferro- und Ferrizyanide des Eisens sowie das Ferrozyanid des Kupfers durch Peptisation mit Oxalsäure oder Kaliumoxalat resp. Ammoniumoxalat. Sämtliche Lösungen wurden durch Dialyse gereinigt.

Etwa gleichzeitig mit dem Erscheinen der Arbeiten Grahams teilt Bahr (1862) in Kongl. Vetenskapsacad. Öfvers. eine sehr interessante Beobachtung mit, die von ihm fälschlich als ein Zeichen für die Existenz eines neuen Grundstoffes (Wasium) gedeutet wurde, in Wirklichkeit aber das Auftreten kolloiden Thoriumoxyds infolge von Peptisation mit Salpetersäure bedeutet. „In einem Porzellanschälchen mit Salpetersäure übergossen, verändert sich die Farbe (des Oxyds ins Gelbliche, das Pulver scheint aber von der Säure ganz unangreifbar zu liegen. Aber in dem Maße, wie diese auf dem Sandbade abgeraucht wird, nimmt die Masse mehr und mehr das Aussehen von dickem Rahm mit warmem Farbenton an. Sie wird lila-farbig, dann dunkler und blaubraun und am Rande zeigt sich ein Ring von einem glänzend braunen Firnis, der immer breiter wird. Das Ganze wird zu einer mit Rissen durchgefurchten gummiähnlichen Masse, die, falls etwas vom Oxyde der Einwirkung der Säure entging, undurchscheinend ist. Man tut deshalb gut, etwas Wasser zuzufügen, sobald die Schale sich abgekühlt hat. Der Firnis wird augenblicklich weiß und opak, und die rahmähnliche Emulsion entsteht wieder. Von mehr Wasser wird sie leicht und schnell aufgelöst. Mit einigen Tropfen Salpetersäure wird der Rahm wieder gebildet. Von neuem abgedunstet und erhitzt, erhält man den jetzt durchscheinenden Firnis zurück." Die Trockensubstanz löst sich in Wasser zu einer klaren Lösung, „die im durchfallenden Lichte hellbraun ist und im reflektierenden verdünnter Milch ähnelt, und opaleszierend ist".

Die Methoden zur Herstellung von Metalloxydsolen durch Peptisation mit Säuren oder Salzen sind seit Graham hauptsächlich durch die Arbeiten A. Müller's weiter ausgebildet worden. Er fand zuerst, „daß durch geeignete Behandlung von ausgefälltem Thoriumoxydhydrat mit geringen Mengen einer Thoriumnitratlösung eine kolloide Lösung des Thoriumoxyds erhalten werden kann, ferner, daß auf ähnliche

Weise das Hydrogel des Zirkoniumoxyds in das entsprechende Sol verwandelt werden kann". In einer ausführlicheren Untersuchung „Ueber die Herstellung von Metalloxydhydrosolen durch Anätzung (Peptisation) der Gele" zeigte er, daß es bei der Peptisation einer Metallhydroxydfällung keineswegs notwendig ist, ein Salz, das das im Hydroxydniederschlag eingehende Metall enthält, zu benutzen, sondern daß zu diesem Zwecke auch andere Salze verwendet werden können, vorausgesetzt, daß sie weitgehend hydrolytisch gespalten sind. So peptisierte er $Al(OH)_3$ mit $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$, $Cr(NO_3)_3$ und HCl; $Th(OH)_4$ mit $AlCl_3$, $FeCl_3$, Uranylnitrat und HCl; $Y(OH)_3$ mit $AlCl_3$, $FeCl_3$ und HCl; $Co(OH)_2$ mit HCl; $Fe(OH)_3$ mit HCl. Die zur Peptisation einer bestimmten Menge eines gefällten Oxydhydrats nötigen Elektrolytmengen sind nicht Funktion der Masse des Hydrats, sondern sind durch die Vorgeschichte des Hydrogels wesentlich bedingt. „Lag ein völlig frischgefällter Niederschlag vor, der möglichst rasch reingewaschen wurde, so war der Verbrauch an Elektrolyt (Säure oder Metallsalzlösung) ein wesentlich geringerer, als wenn das Hydrogel zum Beispiel in feuchtem Zustande einige Stunden stehengeblieben war. Bei Gelen, die eingetrocknet waren, oder die längere Zeit unter reinem Wasser in der Siedehitze gehalten worden waren, gelang die Anätzung überhaupt nicht mehr."

In den letzten Jahren ist eine Reihe von Arbeiten über die Natur der alkalischen Lösungen von Metallhydroxyden von Hantzsch, Rubenbauer, Fischer u. a. ausgeführt worden, deren Ergebnisse darauf hindeuten, daß solche Lösungen oft kolloid sind. Es scheint also, daß die Metallhydroxyde sowohl durch Säuren wie durch Alkalien peptisiert werden können. Hantzsch fand (1902), daß die Lösung des Zinkhydroxyd und des Berilliumhydroxyd in Laugen fast ausschließlich in kolloider Form enthalten ist. Rubenbauer zeigte, daß Zinn- und Bleihydroxyd sich in Alkalien nicht zu chemsich definierbaren Verbindungen lösen und Fischer führte den Nachweis, daß die alkalischen Chromlösungen kolloider Natur sind. Schließlich berichtete Turbandt (1905) über einige Versuche, die beweisen, daß auch die blauen alkalischen Kobaltoxydullösungen kolloides CoO enthalten.

Zur Peptisation von Metallsulfiden hat hauptsächlich Schwefelwasserstoff gedient, entweder so, daß die Sulfidfällung mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen wurde oder durch längeres Einleiten von H_2S in einer wässerigen Suspension des gut gewaschenen Sulfids. Spring (1883) scheint der erste zu sein, der solche Versuche ausgeführt hat. Er wusch Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser durch Dekantieren während einiger Wochen und erhielt so kolloides CuS in

Form einer schwarzen Flüssigkeit. Prost peptisierte 1887 CdS durch Einleiten von H_2S in dessen wässeriger Suspension und Winssinger gewann in analoger Weise HgS (1888).

Ueber die Gewinnung von kolloiden Elementen durch Peptisation lagen bis vor kurzem nur ein paar Angaben vor. Schneider beschrieb 1894 wie metallisches Gold in Adsorptionsverbindung mit kolloider Zinnsäure zur kolloiden Lösung peptisiert werden kann. „Man stellt sich nach bekannten Vorschriften[82]) eine Legierung von Gold, Zinn und Silber dar. Dieselbe wird mit konzentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt und zerfällt bald zu einem schwarzen Pulver, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser leicht von Ammoniakflüssigkeit mit prächtig rubinroter Farbe aufgenommen wird. Läßt man diese ammoniakalische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sich mit der Zeit ein Sediment ab, welches allmählich an Menge zunimmt; überläßt man sie jedoch der Dialyse bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so erhält man eine Lösung von großer Beständigkeit, welche die wasserlösliche Form des Purpurs des Cassius darstellt. Sie ist ebenso wie die ammoniakalische Lösung prächtig rubinrot gefärbt."

Wedekind berichtete auf dem Kongresse der deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Berlin 1903 über kolloides Zirkonium. Er hatte Zirkonerde mit Magnesium reduziert und dabei beobachtet, daß ein Teil des schwarzen Reduktionsproduktes in kolloider Form erhalten wird: „derselbe geht nach dem Behandeln mit mäßig konzentrierter Salzsäure und folgendem Waschen mit Wasser durchs Filter, und zwar mit tiefblauer Farbe (im auffallenden Lichte opaleszierend). Nach einiger Zeit ist der Gehalt an kolloidem Stoff erschöpft; man braucht aber den Filterrückstand nur von neuem mit warmer Salzsäure zu behandeln, um an einem ganz bestimmten Punkt des Auswaschens den früheren Effekt zu erhalten. Dieses Spiel wiederholt sich sehr oft und ist somit als periodische Erscheinung charakterisiert, etwa wie das Auflösen von Chrom in Säuren nach Ostwald."

In der darauffolgenden Diskussion wies Bredig darauf hin, daß hier eine Analogie mit gewissen elektrischen Zerstäubungserscheinungen vorliegt. Er äußert unter anderem: „Hier also nun würde etwas ganz Aehnliches sein, indem sich eine Legierung von Magnesium mit dem Zirkonium bildet; wenn ich diese dann chemisch angreife, zerstäubt sie gerade so, wie es Haber und Sack bei Bleinatrium im Anschluß an unsere elektrolytischen Versuche festgestellt haben. Also würde

[82]) Journ. f. pr. Chem. 30, 256 (1884)

auch hier durch Zerstörung der Zirkoniummagnesiumlegierung beim Auflösen in Säure das Zirkonium in äußerst feinverteiltem Zustande mit ungeheurer Oberflächenentwicklung, also kolloid, übrig bleiben."

Eine zielbewußte Kombination mechanischer und chemischer Dispersion zum Zwecke der Herstellung kolloider Lösungen von Elementen ist erst in neuerer Zeit von Hans Kužel durchgeführt worden. Die Methode „beruht auf der Beobachtung, daß viele Elemente, gleichviel ob sie nun im kristallinischen oder im amorphen Zustande zur Anwendung gelangen, leicht in Sole und Gele übergehen, wenn man sie in feinstpulveriger Form durch längere Zeit hindurch unter mäßigem Erwärmen und kräftigem Rühren in abwechselnder Aufeinanderfolge mit verdünnten Lösungen verschiedener chemischer Reagenzien behandelt." Auch Kužel hebt im Anschluß an Bredig die „Analogie mit der elektrischen Zerstäubung" hervor: „Wenn man sich über den bei dem vorliegenden Verfahren stattfindenden Vorgang Rechenschaft gibt, so stellt sich derselbe als ein chemisches Analogon zu der von Bredig aufgefundenen kathodischen Zerstäubungsmethode zur Herstellung kolloider Metalle mit Hilfe des elektrischen Stromes dar. Derselbe Effekt, der dort durch die Anwendung von elektrischer Energie hervorgerufen wird, kommt bei vorliegendem Verfahren dadurch zustande, daß die Materie, welche schon in höchstmöglicher mechanischer Zerkleinerung vorliegt, durch eine darauffolgende chemische Zerkleinerung noch weiter desintegriert wird.

Die Ursache der stattfindenden chemischen Zerkleinerung ist offenbar in den Vorgängen der abwechselnden Bildung und dem Zerfalle der Absorptionsverbindungen zu erblicken, welche Vorgänge wieder ihrerseits durch den fortwährenden Wechsel der einwirkenden Lösungen und das damit abwechselnde Waschen mit destilliertem Wasser oder anderen Imbibitionsflüssigkeiten systematisch hervorgerufen werden. Dies kommt einem fortwährenden Ansätzen der schon mechanisch auf das kleinstmögliche Ausmaß reduzierten Teilchen der Materie gleich und bewirkt eine fortschreitende Lockerung des Zusammenhanges der einzelnen Molekülgruppen, wodurch diese eine sich stetig steigernde Oberflächenentwicklung eingehen, bis sie endlich nur mehr so lose zusammenhängen, daß sie die Eigenschaft homogener Quellbarkeit annehmen."

Ueber den wahren Mechanismus solcher eigentümlichen „chemischen Zerstäubungen" war uns bisher nichts näheres bekannt.

Die oben zitierten Auseinandersetzungen Kužel's sowie diejenigen von Bredig sind ja sehr hypothetischer Natur und sagen nicht viel Reelles über die Erscheinung aus.

Schließlich sei unter dieser Methodengruppe noch die Herstellung kolloider Lösungen von Verbindungen der Erdalkalimetalle besprochen. Unter den diesbezüglichen recht spärlichen Arbeiten sind diejenigen von Neuberg und seinen Mitarbeitern die wichtigsten. Dieselben umfassen sowohl Kalzium-, Strontium-, Barium- und Magnesiumverbindungen, sind aber hinsichtlich ihres Reaktionsmechanismus noch nicht sehr weit geführt. Ich werde deshalb an dieser Stelle als Beispiele nur über die Herstellung von kolloider Bariumkarbonat- und Kalziumoxydlösung kurz berichten.

Als Dispersionsmittel wird Methylalkohol benutzt. Eine methylalkoholische Lösung von Bariumoxyd gibt beim Einleiten von Kohlendioxyd zur Entstehung eines dicken Gels von $BaCO_3$ Veranlassung. Dieses Gel kann durch weitere Einleitung von CO_2 peptisiert werden und bildet dabei eine im durchfallenden Lichte klare, im reflektierten trübe aussehende kolloide Lösung von der Konsistenz eines dicken Kollodiums mit einem Gehalt von 4 Proz. BaO. „Das dickflüssige Liquidum läßt sich im Vakuum weiter einengen und bildet dabei eine Gallerte, die auf Zusatz von Methylalkohol unverändert in Lösung geht. Entzieht man aber dieser Gallerte im Vakuum nun weiter Methylalkohol, so hinterbleibt eine feste, zelluloidartige, durchscheinende Masse, die sowohl Barium wie Kohlensäure enthält, aber nur zum kleinen Teil sich wieder in Methylalkohol löst."

Bei der Herstellung von kolloidem CaO scheint das Dispersionsmittel selbst die Peptisation zu bewirken. Schüttelt man nämlich frisch geglühten, fein gepulverten Aetzkalk etwa 24 Stunden mit absolutem Methylalkohol und filtriert, so wird eine Flüssigkeit von 0,113 Proz. CaO erhalten, die vollkommen den Charakter einer kolloiden Lösung besitzt.

Spezieller Teil

Erste Klasse

Die Konzentration des hydrosolbildenden Ions muß vermindert werden (die Auswaschungsmethoden)

Elemente

1. Die Methode von Davy-Berzelius (309, 310, 313, 314, 316, 323, 329, 332)

Kolloide Lösungen von Bor, Silizium und Zirkonium können nach dieser Methode hergestellt werden.

Eine Verbindung, die das in kolloider Form zu überführende Element enthält (z. B. B_2O_3, SiO_2), wird mit metallischem Kalium in der Glühhitze reduziert. Die so erhaltene Schmelze wäscht man so lange mit reinem Wasser aus, bis das Filtrat sich zu färben beginnt. Die günstige Konzentration des hydrosolbildenden Ions ist dann erreicht.

Sauerstoffverbindungen

2. Die Methode von Berzelius-Kühn (317, 318, 322, 330)

Kolloide Lösungen von Molybdänsäure und Kieselsäure können nach dieser Methode hergestellt werden.

Die frisch ausgefällte Säure wird mit reinem Wasser gewaschen, bis sie sich auflöst.

Sulfide

3. Die Methode von Berzelius (324)

Wolframsulfid, Iridiumsulfid und Eisensulfid erhielt Berzelius durch Auswaschen von frischgefällten Niederschlägen dieser Sulfide.

Zweite Klasse

Die Konzentration des hydrosolbildenden Ions muß vergrößert werden (die Peptisationsmethoden)

Elemente

4. Die Methode von Kužel (395, 396)

In seiner österreichischen Patentschrift schreibt er über seine Methode unter anderem folgendes:

„Eine Anzahl von technisch wichtigen Metallen und Metalloiden aber, die sich namentlich durch ihren hohen Schmelzpunkt auszeichnen, konnten bisher in der Regel nur in kleineren Quanten unter Anwendung von komplizierten Verfahren, die große experimentelle Geschicklichkeit erforderten und in Anlage und Ausführung erhebliche Unkosten verursachten, im kolloiden Zustande hergestellt werden.

Es sind dies folgende Elemente: Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Bor, Silizium, Thorium, Zirkonium, Platin, Osmium und Iridium, zu deren Kolloiden man bisher meistens auf dem Wege der elektrischen Zerstäubung gelangte.

Ein exaktes Verfahren zur fabrikmäßigen Herstellung obengenannter Elemente in kolloidem Zustande bildet den Gegenstand vorliegenden Patentes und beruht auf der Beobachtung, daß die obengenannten Elemente, gleichviel ob sie nun im kristallinischen oder im amorphen Zustande zur Anwendung gelangen, leicht in Sole und Gele übergehen, wenn man sie in feinstpulveriger Form durch längere Zeit hindurch unter mäßigem Erwärmen und kräftigem Rühren in abwechselnder Aufeinanderfolge mit verdünnten Lösungen verschiedener chemischer Reagenzien behandelt.

Bedingung für ein vollständiges Gelingen ist, daß die in den kolloiden Zustand überzuführenden Elemente schon vorher in der feinsten, beispielsweise durch mechanische Bearbeitung, wie Mahlen, Sieben, Beuteln, Naßmahlen, Schlämmen usw., erzielbaren Verteilung zur Anwendung gelangen, insbesondere dann, wenn es sich um kristallinische Ausgangsmaterialien handelt. Auch die bei der Kathodenzerstäubung nach Bredig und Haber oder nach Billitzer entstehenden, nicht kolloid gelösten gröberen Teile der Metalle eignen sich sehr gut als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren.

Die Aufeinanderfolge der einwirkenden verdünnten Lösungen wird zweckmäßig so eingerichtet, daß auf eine Lösung von sauren

Charakter immer eine solche von basischem oder neutralem Charakter folgt, wobei man zwischen die einzelnen Behandlungen zweckmäßig jedesmal ein Auswaschen mit destilliertem Wasser oder solchen organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohole, einschiebt, welche ein Lösungsmittel für die angewandten Lösungen bilden.

Als solche angewandte Lösungen von saurem Charakter dienen z. B. 0,5 bis 20prozentige Lösungen organischer Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure usw., dann Lösungen von Phenolen, wie Benzophenolen, Resorzin, Phloroglyzin usw., ferner anorganische Säuren, wie Zyanwasserstoffsäuren, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und dergl., dann Salze mit saurer Reaktion, wie Chlorammonium, Chlorkalzium, Chlormagnesium, Aluminiumchlorid usw., salpetersaures Eisenoxyd usw., Sulfate, Bisulfate, Sulfite, Pyrosulfate usw.

Als Lösungen von alkalischem Ckarakter dienen 0,5 bis 10prozentige Lösungen von Aetzalkalien, Erdalkalien, kohlensauren Alkalien, Bikarbonaten, dann Zyanalkalien, Zyanammonium, Ferrozyanalkalien usw., dann Lösungen von Ammoniak und den kräftigen organischen Basen, wie z. B. Methylaminen, Pyridin und ähnlichen Basen usw. Auch können an Stelle der alkalischen Lösungen, aber weniger gut neutrale Salzlösungen angewandt werden; als Lösungsmittel für alle Arten obiger Lösungen können auch solche organische Lösungsmittel dienen, welche das Imbibitionswasser bei den Solen vertreten können, z. B. Methylalkohol, Aethylalkohol, Glyzerin usw. Ein Ausführungsbeispiel möge das Verfahren illustrieren. Es werden 10 kg Wolfram, wie es nach bekannten Methoden durch vorsichtige Reduktion von reinem Wolframtrioxyd im Wasserstoffstrome oder mittels Leichtmetallen entsteht, mit Hilfe der besten mechanischen Vorrichtungen in feinstes Pulver verwandelt und unter gutem Rühren mit 75 kg 15prozentiger Salzsäure am Wasserbad unter sehr guter Rührung und unter öfterer Erneuerung der Salzsäure mindestens fünf Stunden lang, am besten 24 bis 48 Stunden lang, erhitzt und hierauf durch Dekantieren von der Säure getrennt und auf gleiche Weise mit destilliertem Wasser gewaschen, bis schon gebildetes Hydrosol anfängt, in kolloide Lösung zu gehen. Man unterbricht das Auswaschen und fügt hierauf 75 kg einer einprozentigen Zyanalkaliumlösung zur Substanz und erwärmt wieder unter gutem Rühren im Wasserbade zirka 5 bis 24 Stunden, um nach Auswaschen mit destilliertem Wasser wieder mit einer Lösung von saurem Charakter z. B. 75 kg einer einprozentigen Lösung von Eisenvitriol, zirka 24 Stunden lang am Wasserbade zu rühren.

Nach dieser Behandlung und nach vollständiger Entfernung des Eisens durch Waschen mit destilliertem Wasser kann man dann als Lösung von alkalischem Charakter z. B. eine zweiprozentige alkoholische Lösung von Monomethylamin oder eine 0,5 prozentige Lösung von Aetznatron anwenden usw. War das Ausgangsmaterial, wie vorgeschrieben, fein genug gepulvert, so findet man in der Regel, daß schon nach der zweiten bis vierten Doppelbehandlung, d. h. also nach etwa zweimaliger bis viermaliger Anwendung von sauren Lösungen, das Wolfram meist vollständig oder unter Hinterlassung eines geringen Restes als kolloides Wolfram mit destilliertem Wasser in Lösung geht. Aus dieser Lösung ist es durch Zusatz von geringen Mengen von Elektrolyten, z. B. Kochsalz, leicht und vollständig fällbar und kann dann durch Absitzenlassen, Dekantieren, vorsichtiges Absaugen auf einer Nutsche als schwarzgraue Masse erhalten werden, welche im Vakuum oder im Wasserstoffstrom getrocknet werden kann und dann an der Luft zu Wolframtrioxyd verbrennt und dabei genau die für reines Wolfram berechnete Gewichtszunahme aufweist."

Sauerstoffverbindungen

5. Die Methode von Graham (334, 414)

Durch Peptisation der frischgefällten Hydrate von Aluminium, Eisen und Chrom mit den entsprechenden Chloriden und darauffolgende Dialyse der Lösungen erhielt Graham die Hydrosole von Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3. Er peptisierte mit Chlorwasserstoffsäure.

Al_2O_3

„Wird eine Lösung von neutralem Chloraluminium auf den Dialysator gebracht[88]), so diffundiert dieses Salz unzersetzt. Wird aber vorher ein Ueberschuß von Tonerdehydrat in dem Chlorid gelöst, so entweicht das letztere Salz durch Diffusion allmählich und das Tonerdehydrat bleibt, mit wenig oder keiner Säure verbunden, in löslichem Zustand zurück. Eine Lösung von Tonerde in Chloraluminium, bestehend ursprünglich aus 52 Teilen Tonerde auf 48 Teilen Salzsäure, enthielt nach sechstägiger Dialyse 66,5 Proz. Tonerde, nach 11 Tagen 76,5 Proz., nach 17 Tagen 92,4 Proz. und nach 25 Tagen zeigte sich die Tonerde fast frei von Säure, da nur Spuren von Salzsäure durch eine saure Lösung von salpetersaurem Silber angezeigt wurden. Aber bei solchen Versuchen wird die Tonerde auf dem Dialysator oft pektös, ehe noch die Salzsäure von ihr weggegangen ist.

[88]) Uebersetzt von Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905)

Essigsaure Tonerde mit überschüssiger Tonerde gab Resultate. Die Tonerde blieb auf dem Dialysator 21 Tage lang und als sie pektös wurde, enthielt sie noch 3,4 Proz. Essigsäure, was dem Verhältnis von 1 Aeq. Säure auf 28,3 Aeq. Tonerde entspricht.

Lösliche Tonerde ist eine der wenigst beständigen Verbindungen, welcher Umstand es äußerst schwierig macht, sie rein darzustellen. Sie wird durch so kleine Mengen schwefelsaures Kali und, wie ich glaube, auch aller anderen Salze, daß sie kaum angebbar sind, koaguliert oder in den pektösen Zustand übergeführt; ebenso durch Ammoniak. Eine 2 oder 3 Proz. Tonerde enthaltende Lösung wurde durch wenige Tropfen Brunnenwasser zum Koagulieren gebracht und konnte nicht, ohne zu gelatinieren, aus einem Glas in das andere gegossen werden, wenn das Glas nicht vorher mit destilliertem Wasser ausgewaschen worden war. Auch kleine Mengen von Säuren bewirken Koagulation, aber die niedergeschlagene Tonerde löst sich leicht in einem Ueberschuß der Säure. Auch die Kolloidsubstanzen Gummi und Karamel wirken als Fällungsmittel."

Fe_2O_3

„Eine Lösung von Eisenhydroxyd kann durch einen ganz analogen Prozeß erhalten werden. Eine Lösung von Eisentrichlorid wird zuerst mit Eisenhydroxyd gesättigt, oder man fügt zu einer Lösung von Eisentrichlorid Ammoniumkarbonatlösung so lange, als der entstandene Niederschlag sich auflöst."

„Die so erhaltene rote Flüssigkeit ist schon eine kolloide Lösung von Eisenhydrochlorid, muß aber während einer genügenden Zeit dialysiert werden."

„Nach 19 Tagen war der Gehalt an HCl nur 1,5 Proz., was 1 Aeq. Säure auf 30,3 Aeq. Eisen entspricht. Diese Flüssigkeit wurde in eine Flasche gegossen wo dieselbe während 20 Tagen in Lösung blieb und dann spontan koagulierte."

„Eine einprozentige kolloide Lösung von Eisenhydroxyd hat die dunkelrote Farbe des venösen Blutes. Die Lösung kann durch Kochen bis zu einem gewissen Punkte konzentriert werden, koaguliert aber oberhalb desselben. Die rote Lösung wird in der Kälte koaguliert durch Spuren von Schwefelsäure, Alkalien, Alkalikarbonaten, Sulfaten und Neutralsalzen im allgemeinen, aber nicht durch Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Alkohol und Zucker."

Cr_2O_3

„Eine Lösung von gewöhnlichem Chromtrichlorid auf den Dialysator gebracht diffundiert in seiner Eigenschaft als Kristalloid vollständig weg. Dieses Salz kann frischgefälltes Chromhydroxyd auflösen und wird dabei tiefgrün. Eine solche Lösung enthielt nach einer zwanzigtägigen Dialyse 8 HCl auf 92 Cr_2O_3; nach 30 Tagen 4,3 HCl auf 95,7 Cr_2O_3 oder 1 Aeq. Säure auf 10,6 Aeq. Oxyd. Nach 38 Tagen gelatinierte die Lösung teilweise auf dem Dialysator und enthielt dann 1,5 Säure auf 98,5 Oxyd oder 1 Aeq. Säure auf 31,2 Aeq. Oxyd. Diese letzte Lösung, welche als Repräsentant für lösliches Chromoxyd angesehen werden kann, ist dunkelgrün und kann ohne Veränderungen zu erleiden erhitzt oder mit reinem Wasser verdünnt werden. Sie wurde durch Spuren von Salzen leicht koaguliert und konnte dann nicht mehr in Wasser gelöst werden, auch nicht beim Erwärmen."

In neuerer Zeit hat A. Müller diese Methode wesentlich weiter ausgebildet, indem er zeigte, daß auch andere Stoffe als Peptisationsmittel verwendet werden können.

Aus seinen Versuchen sei folgendes angeführt.

Al_2O_3

„50 ccm einer $AlCl_3$-Lösung von 2,448 Proz. Al_2O_3 wurden in einen Kolben gebracht, mit Wasser verdünnt und ähnlich wie im Verlaufe der gewichtsanalytischen Bestimmung in der Siedehitze mit Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht und in einem Zuge mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag in einem Kolben gespült, wozu etwa 250 ccm Wasser verwendet wurden.

Aus einer Bürette wurden nun kleine Mengen $^1/_{20}$-norm. Salzsäure hinzugefügt und nach jedem Zusatz wurde der Kolbeninhalt andauernd zum Kochen erhitzt. Das verdampfende Wasser wurde im Verlaufe des Vorganges durch neue Zusätze annähernd ergänzt. Es zeigte sich hierbei folgendes: Nach den ersten Zusätzen blieb der Niederschlag ziemlich unverändert; bei weiteren Zusätzen nahm er eine trübe schleimige Beschaffenheit an; endlich wurde ein Punkt erreicht, an dem sich das ursprünglich in Klumpen zu Boden setzende Hydrogel in der Flüssigkeit völlig homogen zerteilte, wobei diese ein opalisierendes Aussehen gewann und sich durch ein Papierfilter leicht und vollständig filtrieren ließ.

Nach einigen Versuchen ist die zur Anätzung eben genügende Säuremenge leicht festzustellen, sie betrug bei der vorliegenden Anordnung 19,6 ccm 1/20-norm. HCl, doch hängt ihr Wert, wie weiter unten gezeigt wird, von verschiedenen Umständen ab und bleibt nur bei völlig gleichartiger Durchführung des Versuches konstant.

In ähnlicher Weise, wie durch 1/20-norm. Salzsäure, konnte dieselbe Menge gefällten Aluminiumoxydhydrats auch durch Anätzung mittels

1,0 ccm Eisenchloridlösung c[84])
10,4 ccm Thoriumnitratlösung b[84]) oder
4,5 ccm einer Chromnitratlösung, in der pro 100 ccm
1,454 g Cr_2O_3 analytisch ermittelt worden waren,

in den kolloid gelösten Zustand übergeführt werden."

ThO_2

„Aus 20 ccm einer $Th(NO_3)_4$-Lösung von 2.546 Proz. ThO_2 wurde in der gleichen Weise, wie es beim Aluminiumoxyd beschrieben wurde, das Oxydhydrat mittels Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Der in einem Kolben gespülte Niederschlag wurde hierauf einem Anätzungsversuche mit 1/20-norm. Salzsäure in der bereits mehrfach geschilderten Weise unterworfen und tatsächlich gelang es hierbei leicht, die enthaltenen Mengen Thoriumoxyd durch sukzessiven Zusatz von 33,8 ccm 1/20-norm. HCl in den kolloid gelösten Zustand überzuführen."

Y_2O_3.

„Es lag ein deutlich rosenrot gefärbtes Yttriumnitrat (Yttrium nitricum von Merck) vor, welches reich an Erbium und wohl auch an anderen Erden sein dürfte; dieser Umstand erschien für die vorzunehmenden Versuche unerheblich und eigentlich geradezu geeignet, deren allgemeine Ausführbarkeit zu bestätigen.

30 g dieses Salzes wurden in 500 ccm Wasser aufgelöst; eine analytische Gehaltsbestimmung ergab in 25 ccm dieser Lösung 0,5510 g geglühte Oxyde.

Von dieser Lösung wurden 50 ccm entnommen und das hieraus mit Ammoniak gefällte Oxydhydrat einem Anätzungsvorgange mittels

84) b = 50 g Thorium nitricum puriss. von Sthamer in 1 Ltr. Wasser gelöst; Gehalt 2,546 g ThO_2. c = 100 g Ferrum sesquichloratum cryst. von Merck wurden in 1 Ltr. Wasser aufgelöst; Gehalt 3,008 Proz. Fe_2O_3.

$^1/_{20}$-norm. Salzsäure in der mehrfach beschriebenen Weise unterworfen. Durch sukzessiven Zusatz von 34,2 ccm der Säure verwandelte sich das Hydrogel in eine kaum opalisierende kolloide Lösung.

Die Anätzung derselben Mengen von ausgefälltem Oxydhydrat gelang ferner durch ähnliche Behandlung mit

17,2 ccm Aluminiumchloridlösung mit 2,448 Proz. Al_2O_3 oder
2,9 ccm Eisenchloridlösung c).

Im zuletzt angegebenen Falle wurde ein dunkelgelb gefärbtes, völlig klares kolloides Sol erhalten."

CoO.

„Es wurde eine Lösung von 20 g nickelfreiem Kobaltnitrat in 200 ccm Wasser hergestellt; die Anätzungsversuche wurden hier etwas abweichend von den bisher beschriebenen durchgeführt, indem je 10 ccm dieser Lösung in einem geräumigen Becherglase auf ca. 300 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt wurden und nun in der Kälte unter Umrühren so lange $^1/_2$-norm. Kalilauge zugefügt wurde, bis eben Rötung eintrat. Der blaue Niederschlag setzt sich sehr rasch zu Boden; die darüberstehende klare Flüssigkeit wird nun sogleich durch Abhebern soweit als möglich abgetrennt, dann wird wieder kaltes Wasser aufgefüllt und der ganze Vorgang so lange wiederholt, bis die Waschwässer alkalifrei sind. Es ist unbedingt notwendig, falls der weiter zu beschreibende Versuch gelingen soll, dieses Auswaschen so rasch als möglich und in einem Zuge durchzuführen, selbst auf die Gefahr hin, daß kleine, noch nicht abgesetzte Teile des Niederschlages beim Abhebern der Waschwässer verloren gehen.

Der Niederschlag wird hierauf in einem Kochkolben gespült, mit ca. 300 ccm Wasser und 10 ccm $^1/_{20}$-norm. Salzsäure versetzt und das ganze zum Sieden erhitzt. Hierauf wird mit weiteren Zusätzen von Salzsäure ebenso vorgegangen, wie es bei den früher erörterten Versuchen beschrieben wurde. Bei einem Verbrauch von 25,2 ccm (in einem anderen Falle 27,3 ccm) $^1/_{20}$-norm. Salzsäure entstand ein gelbgrünes, durch seine scheinbare Fluoreszenz an das Aussehen roher Mineralöle erinnerndes kolloides Sol.

Zum Unterschied von den bisher beschriebenen kolloiden Lösungen ist dieses Sol wenig haltbar und koaguliert meist bereits nach 24 stündigem Stehen ohne weiteres."

Fe_2O_3

„Um nun auf ähnliche Weise zu kolloid gelöstem Eisenoxyd zu gelangen, wurden 10 ccm der oben bezeichneten Eisenchloridlösung c) mit Wasser auf 240 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit kleinen Anteilen von $^1/_2$-norm. Kalilauge so lange versetzt, als sich der entstehende Niederschlag noch völlig auflöste. Dieser Punkt ist erst nach wiederholten Versuchen gut zu treffen, da der geringste Ueberschuß von Lauge Ausfällung des Hydrogels bewirkt. Es zeigte sich, daß bei einem Verbrauch von 20,9 ccm $^1/_2$-norm. Lauge für die oben bezeichnete Menge der Eisenchloridlösung eine tief dunkelrote, völlig klare kolloide Lösung erhalten werden kann.

Anderseits wurden 5 ccm derselben Eisenchloridlösung in einem Becherglas mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit einem möglichst geringen Ammoniaküberschuß ausgefällt, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß nach der Fällung nicht mehr gekocht wurde. Hierauf wurde das absitzende Oxydhydrat durch Dekantation in derselben Weise vom Alkaliüberschuß befreit, wie es beim Kobaltoxyd beschrieben wurde. Der reingewaschene Niederschlag wurde schließlich einer Anätzung mit $^1/_{20}$-norm. Salzsäure in der wiederholt gekennzeichneten Weise unterworfen und es zeigte sich, daß 45,2 ccm dieser Säure hinreichten, um die Hauptmenge des Oxyds in den kolloid gelösten Zustand überzuführen. Ein geringer etwa verbleibender Rest des Niederschlags läßt sich durch Absitzenlassen oder Filtration leicht vom kolloiden Sol abtrennen."

Sulfide

6. Die Methode von Spring (349, 359, 360)

Diese Methode besteht in der Auswaschung von frischgefälltem Sulfidgel mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, d. h. man peptisiert mit H_2S.

Kupfersulfid stellt Spring folgenderweise her:

„Eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak wird mit einem Schwefelwasserstoffstrom so lange behandelt, bis alles Kupfer als Sulfid herausgefallen ist; der schwarze Niederschlag wird dann mit einer wässerigen Schwefelwasserstofflösung durch Dekantieren während einiger Wochen gewaschen. Sobald im Waschwasser keine merkliche

Quantität Ammoniumsulfat oder -sulfhydrat mehr vorhanden ist, so geht das Sulfid allmählich in Lösung über und schließlich kommt man zu einer schwarzen Flüssigkeit, die eine kleine Fluoreszenz ins Grüne zeigt. Diese schwarze Flüssigkeit läuft wie Wasser durch das Filter und betrachtet man dieselbe durch eine 2 cm dicke Schicht, so ergibt sich, daß ihre Farbe eine braune ist und daß das Vorhandensein suspendierten Kupfersulfats nicht anzunehmen ist; die Lösung ist klar.

Diese Kupfersulfidlösung verträgt das Sieden ohne eine Zersetzung zu erleiden; beim ruhigen Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt das Sulfid als schwarzer Firnis zurück. Geringe Mengen Salzlösungen bringen die schwarze Lösung zum raschen Zerrinnen, besonders in der Wärme."

Prost, Winssinger und Picton gewannen in ähnlicher Weise kolloides CdS und HgS.

CdS (Prost)

„Kadmiumsulfid in kolloider Form habe ich erhalten durch Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von Kadmiumsulfat mit Schwefelwasserstoff, bis vollständige Ausfällung erfolgt war; das ausgefällte Sulfid wurde, nachdem es durch Dekantieren mit reinem Wasser gründlich gewaschen war; in Wasser suspendiert und mit einem Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Während dieser Operation bemerkt man, daß das Sulfid, welches zuerst flockig war, mehr und mehr milchig wird, um schließlich ganz zu verschwinden. Dann braucht man nur die Flüssigkeit zu kochen, bis die Dämpfe Bleiazetatpapier nicht mehr schwärzen.

Die Schwefelkadmiumlösung ist schön goldgelb im durchfallenden Lichte. Die Farbe ist natürlich um so dunkler, je konzentrierter dieselbe ist; im reflektierten Licht scheint die Lösung zu fluoreszieren.

Bei Filtrieren passiert die Flüssigkeit, ohne irgendeinen Rückstand auf dem Filtrum zu lassen."

HgS (Winssinger)

„Man fällt eine verdünnte Lösung eines Merkurisalzes mit Schwefelwasserstoff und wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit reinem Wasser.

Nach vollständigem Auswaschen wird der Niederschlag in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Der Niederschlag zögert nicht, sich in kolloider Form aufzulösen, indem er eine schwarze Flüssigkeit gibt. In dünner Schicht oder mit Wasser verdünnt ist dieselbe im durchfallenden Lichte braun; im reflektierten Lichte ist sie opak und mehr grünlichbraun.

Die frischbereitete und genügend verdünnte Lösung kann, ohne Veränderung zu erleiden, so lange gekocht werden, bis der Geruch an Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und dann durch Papier filtriert werden."

Tabellen

Erste Klasse

Natur der dispersen Phase	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Platin	Winkler nach Schulze 1885	355		
Wolfram	Schulze 1885	355		Schmelzen von Wolframsäure mit Zyankalium
Bor	Davy 1808	309	395	Reduktion von Borsäure mit Kalium
„	„ 1811	310	395	„ „ „ „ „
„	Berzelius 1824	313, 314	395	„ „ „ „ „
„	„ 1825	316	395	„ „ „ „ „
„	„ 1833	323	395	„ „ „ „ „
„	„ 1844	329	395	„ „ „ „ „
„	Wöhler und Saint Claire-Deville 1858	332	395	„ „ „ „ „
Silizium	Davy nach Berzelius 1824	314	395	Reduktion von Kieselerde mit Kalium
Zirkon	Berzelius 1825	314	395	Reduktion von flußspatsaurem Zirkonkali mit Kalium
Antimonpentoxyd	Senderens 1899	374		
Kieseldioxyd	Berzelius 1833	322		Behandeln von SiF_4 mit Wasser
„	Kühn 1853	330		Auswaschen von Kieselsäure-Gallerte
„	Winkler 18[illegible]9	333		
Zirkonerde	Berzelius 1825	314		
Molybdänsäure	„ 1825—1826	317	395	Behandeln von Molybdänchlorid mit Ammoniak
„	„ 1826	318	395	
„	Anthon 1836	325		Waschen wasserfreier Molybdänsäure

Vanadinsäure	Berzelius 1831	321		
Mangansuperoxyd	Spring et de Boeck 1887	358		
Sulfide im allgemeinen	Bischoff 1823	312		
"	Berzelius 1826	319		
Eisensulfid	" 1834	324	395	
Wolframsulfid	" 1834	324	395	Fällung von Sulfowolframat mit Säure
Iridiumsulfid	" 1834	324	395	
Osmiumsulfid	" 1834	324		
Kupfersulfid	Wright 1883	347		
"	Spring 1883	349		Waschen von Kupfersulfid durch Dekantieren
"	Spring et de Boeck 1887	357		" " " " "
Thallojodid	Ostwald 1894	370		

Zweite Klasse

Natur der dispersen Phase	Peptisationsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Bemerkungen
Gold	Ammoniak	Schneider 1894	368		Eine Legierung von Gold, Zinn und Silber wird mit konz. Salpetersäure behandelt und das erhaltene Pulver nach Auswaschen durch NH_3 peptisiert

Natur der dispersen Phase	Peptisationsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Bor, Silizium, Thorium	Verschiedene Basen, Säuren und Salze	Kužel 1906 395	396	
		„ 1906 396	396	
		„ 1907 397		
Zirkon	—	Wedekind 1903 380		
„	„	Kužel 1905—1907 395—397	396	
Platin, Osmium, Iridium	„	„ 1906 395	396	
		„ 1906 396	396	
		„ 1907 397		
Oxyde u. Salze d. Erdalkalimetalle	—	Buchner 1893 366		
„	—	Schiff 1893 367		
„	—	Neuberg 1907 411		

Edelmetalle					
Kieseldioxyd	Alkalien	Berzelius 1833	322		Ausgangsmaterial: Feingeriebene Kieselsäure
"	Ammoniak	Kühn 1853	330		Ausgangsmaterial: Kieselsäure-Gallerte
"	Chlorwasserstoffsäure	Picton u. Linder 1892	365		
"	—	Kempe 1906	399		
Zinnoxyd	—	Berzelius 1820	311		
"	Ammoniak	Zsigmondy 1898	373		
Titanoxyd	—	Berzelius 1820	311		
"	Chlorwasserstoffsäure	Rose 1844	328		
"	"	Graham 1861—1864	334, 336		
Aluminiumoxyd	Aluminiumchlorid	" 1861—1864	334, 336	398	
"	—	Schneider 1890	361		
"	Aluminiumchlorid	Picton u. Linder 1892	365		
"	Eisenchlorid, Thoriumnitrat, Chromnitrat oder Chlorwasserstoffsäure	A. Müller 1907	409	400	
Eisenoxyd	Alkalien	Péan de Saint-Gilles 1855	331		Peptisation unter anhaltendem Kochen
"	Eisenchlorid	Graham 1861—1864	334, 336	399	
"	—	Schneider 1890	361		
"	Eisenchlorid	Picton u. Linder 1892	365		

Natur der dispersen Phase	Peptisationsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Anmerkungen
Eisenoxyd	Chlorwasserstoffsäure	A. Müller 1907	409	403	
Kobaltoxyd	„	„ 1907	409	402	
Chromoxyd	Chromchlorid	Graham 1861—1864	334, 336	400	
„	„	Picton u. Linder 1892	365		
Thoriumoxyd	Salpetersäure	Bahr 1862	335		Vgl. Cleve 1874, 345
„	—	Krüß 1897	372		
„	Thoriumnitrat	A. Müller 1906	392		
„	Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Uranylnitrat oder Chlorwasserstoffsäure	„ 1907	409	401	
Zirkonoxyd	Zirkoniumnitrat	„ 1906	392		
Yttriumoxyd	Aluminiumchlorid, Eisenchlorid oder Chlorwasserstoffsäure	„ 1907	409	401	
Aurosulfid	Zyankalium	Schneider 1891	362		
Aurisulfid	„	„ 1891	362		
Kupfersulfid	Schwefelwasserstoff	Spring 1883	349	403	
„	„	Picton 1892	364		
Kadmiumsulfid	„	Prost 1887	359	404	
Quecksilbersulfid	„	Winssinger 1888	360	404	

Ferriferrozyanid	—	Berzelius 1820	311		Durch Oxydation von Kaliumferriferrozyanid
"	Oxalsäure	Stephan u. Nash nach Mohr 1840	326		
"	"	Karmarsch 1840	327		
"	"	Graham 1861—1864	334, 336		
"	"	Brücke 1866	337		
"	"	Reindel 1867	338, 339		
Kupferferrozyanid	"	Graham 1861—1864	334, 336		

Die elektrischen Dispersionsmethoden

Literatur-Verzeichnis

115. Ritter, Fernere Versuche und Bemerkungen über Davy's metallähnliche Produkte aus Alkalien; nebst einer Revision der Geschichte des Pyrofors und anderer Selbstzünder dafür, und der Zusammenstellung älterer Erfahrungen, welche ähnliche Produkte auch für verschiedene Erden wahrscheinlich machen. — Münchn. Denkschriften 1808, 210. Journ. für die Chemie, Physik und Mineralogie (Gelen) 5, 439—482 (1808)

116. Davy, H., On some new Electrochemical Researches, on various objects, particularly the metallic Bodies, from the Alkalies, and Earths, and on some Combinations of hydrogene. — Phil. Trans. 1810, Part. I, 16—75, spez. 26—27 (1810)

117. Davy, H., Beweise, daß die Alkalimetalle wirklich diesen Namen verdienen und keine Wasserstoffverbindungen sind. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 3, 334—352, spez. 347 (1811)

118. Davy, H., Ueber das Tellurhydroid. — Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 5, 348—353 (1812)

119. Magnus, G., Ueber einige Wasserstoffverbindungen. — Ann. d. Phys. (2) 17, 521—528 (1829)

120. Hittorf, Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins, sowie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem Wege. — Ann. d. Phys. u. Chem. (2) 72, 481—485 (1847). Journ. f. pr. Chem. 42, 469—470 (1847)

121. Poggendorf, J. C., Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle. — Ann. d. Phys. u. Chem. (2) 75, 337 (1848)

122. Tichominoff u. Lidoff, Notizen zur Elektrolyse. — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1883). Wiedemann's Beiblätter 8, 232—233 (1884)

123. Bredig, G., Einige Anwendungen des elektrischen Lichtbogens. — Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 514—515 (1898)

124. Bredig, G., Darstellung kolloider Metallösungen durch elektrische Zerstäubung. — Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 951—954 (1898)

125. Bredig, G., u. Haber, F., Ueber Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2741—2752 (1899)

426. Bredig, G., Ueber kolloides Kadmium. — Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 127—128 (1900)

427. Bredig, G., Anorganische Fermente (Leipzig 1901)

428. Billitzer, J., E[illegible] e Herstellung von kolloidem Quecksilber [illegible] einigen neuen kolloid[illegible] [illegible]tallen. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1929—19[illegible] (1902)

429. Ehrenhaft, F., Ueber kolloide Metalle. — Anzeiger der Wiener Akadem[illegible] 39, 241—243 (1902)

430. Degen, K., Beiträge zur Kenntnis kolloider Metallösungen. — Inaugu[illegible] Dissertation (Greifswald 1903)

431. Fischer, F., Ueber Ventilwirkung und Zerstäubung von Cu-Anoden. — Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 507—509 (1903)

432. Blake, J. C., Note on the Composition of Bredig's Silver Hydrosols. — Amer. J. Science (4) 16, 431—432 (1903)

433. Tribot, J., et Chrétien, H., Sur un hydrate colloïdal de fer obte[illegible] par électrodialyse et sur quelques-unes de ses propriétés. — C. r. de l'Ac[illegible] des sciences 140, 144—146 (1905)

434. Svedberg, The, Ueber die elektrische Darstellung einiger ne[illegible] kolloiden Metalle. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3616—3620 (190[illegible]; Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi utg. af K. Svenska Vetensk[illegible] akademien i Stockholm 2, Nr. 14 (1905)

435. Müller, E., u. Lucas, R., Ueber die kathodische Verstäubung [illegible] Tellur. — Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 521—525 (1905)

436. Müller, E., u. Nowakowski, R., Herstellung kolloider Lösungen v[illegible] Selen und Schwefel durch elektrische Verstäubung. — Ber. Dtsch. Che[illegible] Ges. 38, 3779—3781 (1905)

437. Haber, F., Kathodenzerstäubung. — Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 6[illegible] 827—828 (1905)

438. Müller, E., Kathodenzerstäubung. — Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 701—7[illegible] (1905)

439. Le Blanc, M., Kann ein Element sowohl positive wie negative Io[illegible] bilden? — Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 813—818 (1905)

440. Müller, E., u. Nowakowski, R., Ueber das kathodische Verha[illegible] von Schwefel, Selen und Tellur II. — Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 931—[illegible] (1905)

441. Schmauß, H., Elektrische Herstellung von kolloidem Eisen. — Ph[illegible] Zeitschr. 6, 506—507 (1905)

442. Burton, E. F., On the properties of electrically prepared collo[illegible] solutions. — Phil. Mag. (6) 11, 425—447 (1906)

443. Burton, E. F., and Phillips, P., Susceptibility of Iron in coll[illegible] solution. — Proc. Cambr. Phil. Soc. 13, 260—268 (1906)

444. Svedberg, The, Ueber die elektrische Darstellung kolloider Lösunge[illegible] — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1705—1714 (1906). Arkiv för Kemi, Minera[illegible] och Geologi utg. af K. Svenska Vetenskapsakademien i Stockholm 2, Nr. [illegible] (1906)

5. Scarpa, Magnetische und optische Untersuchungen über einige magnetische Kolloide I, II. — Il nuovo Cimento (5) 11, 80—113, 162—185 (1906). Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 2, 18, (1907)
6. Goldschmidt, R., et Tarczynski, S. de, Note sur les solutions colloïdales de carbone. — Bull. de la soc. roy. d. sc. med. et. nat. Bruxelles 65, 40 (1907)
7. Svedberg, The, Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese. — Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1, 229—243, 257—271 (1907). Arkiv för Kemi etc. utg. af K. Vetenskapsakademien i Stockholm 2, Nr. 40 (1907)
8. Svedberg, The, Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. — Nova acta reg. soc. scient. Upsaliensis ser. IV. vol. 2 up 1 (1907)
9. Svedberg, The, Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese II. — Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide. 2. Suppl.-Heft z. Bd. 2, XXIX — XLIV (1908). Arkiv för Kemi etc. utg. af Vetenskapsakademien i Stockholm 3, Nr. 9 (1908)

Allgemeiner und geschichtlicher Teil

Die elektrischen Dispersionsmethoden sind speziell für die Herstellung kolloider Lösungen der Elemente von großer Bedeutung. Sie sind zweierlei Art. Die Dispersion des Materials kann entweder vermittels eines in einer geeigneten Flüssigkeit erzeugten elektrischen Lichtbogens hervorgebracht werden, oder durch kathodische Beladung des Materials gegen das Dispersionsmittel.

Ueber den eigentlichen Zerstäubungsmechanismus der zur ersteren Klasse zu rechnenden Methoden ist uns nicht vieles bekannt. Der quantitative Verlauf und die günstigsten Bedingungen dieser Zerstäubung sind aber vor kurzem der Gegenstand ausgedehnterer Versuche geworden.

Die zur zweiten Klasse geführten Methoden können sich dagegen hinsichtlich des Zerstäubungsmechanismus einer allgemeinen Theorie erfreuen. Sie sind auch von bedeutend älterem Datum als die übrigen. Die ersten Notizen über eine Zerstäubung zur kolloiden Lösung durch kathodische Beladung wurden nämlich schon 1808 und 1810 publiziert, während die Entdeckung, daß die zerstäubende Kraft des elektrischen Lichtbogens zur Herstellung kolloider Lösungen verwendet werden kann, erst gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts (1898) gemacht wurde.

Ritter beobachtete 1808 bei einigen Versuchen über die Zerlegung der Alkalien, daß, wenn man als Kathode Tellurmetall nimmt, nicht die mindeste Spur von „Davy'schem Produkt" (Alkalimetall) erzeugt wird. „Dagegen erschien viel schwärzlichbrauner Schmutz an der Berührungsstelle des Tellurs mit dem Kali, und das Metall selbst hatte seinen Glanz verloren und war deutlich angegriffen." Dann versüchte er reines destilliertes Wasser mit Tellur als Kathode und reinem Platindraht als Anode zu elektrolysieren, mit dem Resultate, daß vom Tellur ein braunes Pulver in dichten Wolken herabfloß. Davy nahm 1810 die Versuche Ritter's wieder auf. Er elektrolysierte mit einer Batterie von mehr als 300 Elementen und fand dabei, daß die Tellurkathode eine purpurrote Flüssigkeit erzeugte, die sich im Wasser verbreitete. Das Wasser wurde allmählich trübe und dunkel und setzte

einen braunen Staub ab. Sowohl Ritter als Davy sahen in dieser roten Flüssigkeit ein Tellurhydrür. Aber Magnus wies 1829 nach, daß sie metallisches Tellur enthält.

Etwa hundert Jahre nach den ersten Beobachtungen Ritter's wurde die Angelegenheit von Erich Müller und seinen Schülern von neuem aufgenommen. Sie wiesen auf die Arbeiten von Ritter, Davy und Magnus hin, bekennen aber, daß sie nirgends Angaben darüber finden konnten, ob das Tellur hierbei in kolloidem Zustande auftritt oder nicht.

Die erste elektrische Dispersionsmethode mit Lichtbogen wurde 1898 von Bredig gefunden.

Gelegentlich einiger Versuche über die zersetzende Wirkung des elektrischen Lichtbogens auf verschiedene Flüssigkeiten beobachtete er, daß, wenn man unter reinem Wasser einen Lichtbogen zwischen Drähten aus Edelmetallen (Gold, Silber, Platin) bildet, diese Metalle zu tiefdunklen Flüssigkeiten zerstäuben, welche alle die für kolloide Lösungen charakteristischen Eigenschaften zeigen. Mit Golddrähten konnten prächtige purpurrote Lösungen erhalten werden, die sich ganz so wie die von Zsigmondy auf chemischem Wege hergestellten Goldsole verhielten. Mit Quecksilber, Blei und Zinn entstanden nur grobe Suspensionen; Thallium gab Thalliumhydroxyd. Dagegen gelang es ihm später (1900) durch Zerstäubung einer Kadmiumkathode tiefbraune kolloide Kadmiumlösungen zu bereiten. Auch andere Platinmetalle (Palladium und Iridium) gaben kolloide Lösungen.

Nach der unveränderten Bredig'schen Methode haben zunächst Ehrenhaft, Degen und Schmauß und in letzterer Zeit Burton, Philips, Goldschmidt, Tarczynski und Scarpa versucht, kolloide Lösungen herzustellen.

Ehrenhaft zerstäubte (1902) unter Wasser Drähte aus Nickel, Kobalt, Kupfer, Aluminium, Eisen und Wismut bei verschiedenen Stromstärken und erhielt so gefärbte Sole (siehe Tabelle 33).

Betreffs Aluminium und Eisen können wir mit Bestimmtheit behaupten, daß sie als disperse Phase nicht Metall, sondern Metalloxyd enthielten. So hat z. B. Schmauß (1905) gezeigt, daß durch elektrische Zerstäubung von Eisen in gelatinehaltigem Wasser beständige Hydrosole von Eisenoxyd erhalten werden können, und zwar daß beim Arbeiten in flachen Schalen gelbe Lösungen von Fe_2O_3, beim Arbeiten in hohen engen Röhren intensiv grüne Lösungen von FeO gebildet werden. Auch der metallische Charakter der übrigen Sole ist, aus späteren Beobachtungen anderer Forscher auf naheliegenden Gebieten

zu beurteilen, sehr fraglich. Wahrscheinlich handelt es sich in allen diesen Fällen um kolloide Oxydlösungen.

Tabelle 33

Metall	Durchmesser des Drahtes	Stromstärke	Farbe des Lichtbogens	Farbe des Sols
Nickel	1—2 mm	20—25 Amp.	blaugrün	kastanienbraun
Kobalt	2 „	12—15 „		goldbraun
Kupfer	1 „	12—20 „	lichtgrün	oliv bis braungrün
Aluminium	1—2 „	über 30 „		milchweiß
Eisen		6—7 „		rotgelb
Wismut		1/10 „	blau	dunkelgrau

Es ist ja auch von vornherein klar, daß Metalle, die viel unedler sind wie Wasserstoff, als Hydrosole kaum darstellbar, wenigstens sehr unbeständig sind, wie es auch schon von Bredig selbst hervorgehoben wurde.

Andere Flüssigkeiten (organische) wurden dann als Dispersionsmittel benutzt. Die Versuche aber, die von Bredig (1901), Billitzer (1902), Degen (1902) ausgeführt wurden, waren fast ohne Erfolg. Zwar konnte Degen kolloide Lösungen von Platin und Magnesium in absolutem Aethylalkohol durch Zerstäubung mit dem Gleichstromlichtbogen erzeugen, dieselben waren aber in so hohem Grade von Kohlenstoff verunreinigt (Mg mit 38 Proz. C, Pt mit 75 Proz. C), daß sie kaum den Namen kolloide Metallösungen verdienen. Dies gilt auch von den späteren Versuchen von Burton (1906). Burton zerstäubte Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Zn in Methylalkohol, Pb, Sn, Zn in Aethylalkohol und Pt, Ag, Au in Aethylmalonat.

In etwas veränderter Form benutzte Billitzer (1902) die Bredig'sche Methode zur Herstellung der Hydrosole von Hg, Pb, Cu, Ni, Fe, Al; die drei letzteren aber nur in unbeständiger Form, indem er dünne, auf andere Metalle elektrolytisch ausgefällte Schichten der Metalle zerstäubte.

Eine allgemeine elektrische Dispersionsmethode wurde jedoch erst nach meiner Entdeckung der für diese Zwecke überaus günstigen Eigenschaften der oszillatorischen Entladungen möglich (1905). Ueber diese Untersuchungen werde ich in dem speziellen Teile ausführlich berichten.

Spezieller Teil

Erste Klasse

ethoden, bei denen die Dispersion vermittels des elektrischen Lichtbogens ausgeführt wird

. *Die Methode von Bredig (Verwendung von Gleichstromlichtbogen)*

) Die ursprüngliche Form der Bredig'schen Methode (423, 424, 426, 427)

In einer gut gekühlten Schale aus Porzellan oder Jenaer Glas ildet man unter reinem Wasser (Leitfähigkeit etwa 3 . 10^{-6}) einen ileichstromlichtbogen zwischen Stäben oder Drähten des zu zeräubenden Metalles. Die Stromstärke kann 5—10 Ampère, die Spanung 30—110 Volt betragen. Es scheint unzweckmäßig zu sein, bei allzu hohen Stromstärken oder -spannungen zu arbeiten.

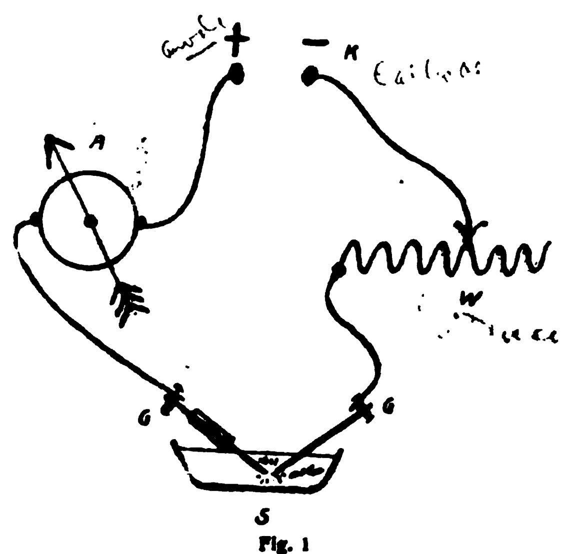


Fig. 1

Hydrosole von Gold, Silber, Platin, Palladium, Iridium und Kadmium können in dieser Weise gewonnen werden.

„Zur Herstellung einer kolloiden Goldlösung benutzt man folgende Versuchsanordnung:

An die Klemmen der Lichtleitung K 110 Volt Gleichstrom) schaltet man hintereinander ein Ampèremeter ι), einen Regulierwiderstand (W), der bei 110 Volt Klemmspannung

4—12 Ampère gibt (Lampenbatterie oder Flüssigkeitswiderstand) und 2 Elektroden G, welche aus je einem etwa 1 mm dicken und 6—8 cm langen Golddraht bestehen. Der eine Golddraht ist durch ein enges Glasrohr r (Fig. 2) gesteckt, damit man die Elektroden mit den Händen isoliert anfassen kann. Der Regulierwiderstand wird so lange verstellt, bis man bei Kurzschluß und vorsichtigem Auseinanderziehen der Elektroden unter Wasser, wobei ein kleiner, etwa 1 mm langer Lichtbogen entsteht, ungefähr die gewünschte Stromstärke hat. Nunmehr schreitet man zum eigentlichen Versuch:

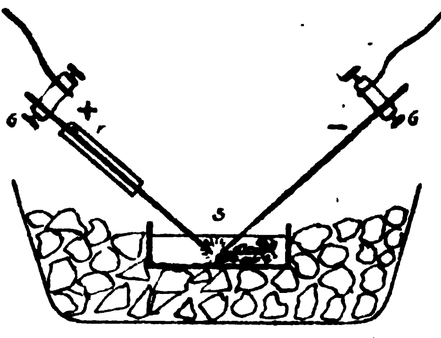


Fig. 2

Eine außen mit Eis gekühlte Glasschale S von zirka 50—100 ccm Inhalt wird mit sehr reinem kohlensäurefreien destillierten Wasser von der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit 2—3.10⁻⁶ gefüllt. Alsdann bringt man die mit den Händen gefaßten Goldelektroden bei der obigen Schaltung in die in Fig. 2 dargestellte Lage, stellt zwischen ihren Spitzen, 1—2 cm unterhalb des Wasserspiegels, Kurzschluß her und entfernt die Spitzen alsdann langsam voneinander, etwa 1 bis 2 mm, wobei sich ein kleiner Lichtbogen bildet. Solange dieser Lichtbogen ruhig zischt, sieht man nun das Gold in blauen oder purpurroten dunklen Wolken aus der Kathode hervorschießen und sich teils als Sol, teils als gröbere Teilchen in der umgebenden Flüssigkeit verbreiten. Der Bogen erlischt sehr leicht; man macht dann wieder Kurzschluß und wiederholt das Spiel von neuem unter zeitweiligem Umrühren, bis sich das Wasser in der Schale in eine tiefdunkle Flüssigkeit verwandelt hat. Zu starke Erwärmung ist zu vermeiden, auch darf der Versuch mit einer Wasserfüllung nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst das Goldsol leicht koaguliert.

In reinem Wasser geht bei Gold die Zerstäubung bei einer Stromstärke von 5—7 Amp. mit 1 mm dicken Drähten ziemlich schlecht und man erhält fast nur grobe, nicht filtrierbare Suspensionen, bei 10—12 Amp. geht die Zerstäubung besser und man kann dunkle blaurote Filtrate durch ein Faltenfilter erhalten.

Eine ganz außerordentliche Verbesserung der Zerstäubung aber erzielt man beim Golde durch Zusatz einer Spur Alkali (0,001 norm. NaOH). Man erhält dann bei einer Stromstärke von 8—10 Amp.

unter den obigen Bedingungen eine tiefdunkelrote kolloide Goldlösung, welche nur wenig grob zerstäubtes Gold auf dem Filter zurückläßt. In den ersten Tagen setzt das Filtrat meist noch etwas metallisches Gold ab, bleibt aber dann ziemlich konstant. Die Farbe des Sols ändert sich je nach der Bereitung in einigen Wochen oder Monaten in blauviolett, bei sorgfältiger Darstellung und besonderer Reinheit des destillierten Wassers aber kann man (auch mit weniger Alkalizusatz) Lösungen bekommen, welche ihre rubinrote Farbe, wenn auch mit einem Stich ins Blaue, noch nach 2 Jahren besitzen."

Durch besondere Versuche stellte Bredig fest, daß bei dieser Zerstäubung mit dem Gleichstromlichtbogen hauptsächlich die Kathode zerstäubt wird.

„Zu diesem Zwecke wurden Anode und Kathode vor und nach einer kurzen Zerstäubung gewogen. Zu lange kann man den Versuch nicht fortsetzen, da häufig ein teilweises Verschweißen der beiden Elektroden eintritt, daß natürlich den quantitativen Versuch vereitelt.

Versuch I:	Gewichtsänderung der Kathode:	— 0,079 g
	„ „ Anode:	+ 0,039 g
Versuch II:	„ „ Kathode:	— 0,033 g
	„ „ Anode:	+ 0,013 g

Es geraten also Kathodenteilchen in die Nähe der Anode, verschweißen mit derselben und vermehren ihr Gewicht, während die Kathode stets erheblich an Gewicht verliert."

Die so erhaltenen Goldsole enthielten auf 100 ccm etwa 14 mg Gold.

„Die Herstellung des Platinsoles geschieht in der gleichen Weise wie die des Goldes, nur ist hierbei der Zusatz von Alkali entbehrlich. Es empfiehlt sich, Platindrähte von 2 mm Durchmesser und eine Stromstärke von 5—6 Amp. anzuwenden. Im allgemeinen sind die Sole um so haltbarer, je niedriger man die Stromstärke im Verhältnis zur Drahtdicke wählt. Nimmt man nun den Draht dünner, so muß man auch die Ampèrezahl nach diesem Grundsatze entsprechend verringern, wofür es aber eine gewisse Grenze gibt, wo der Bogen abreißt und erlischt. Die Bogenspannung beträgt übrigens im allgemeinen 30—40 Volt, doch ist es vorteilhaft, einen Ueberschuß an Spannung (etwa 100 Volt) an der Stromquelle zu besitzen. Auch beim Platin zerstäubt die Kathode. Dieser Unterschied der beiden Elektroden ist ganz augenfällig, so daß hier keine Zahlenbelege nötig sind.

Das erhaltene, durch Papier filtrierte Sol ist eine tiefbraune Flüssigkeit, welche sich durch den Tyndall-Versuch deutlich als optisch inhomogen erweist, dagegen ebenso wie beim Golde unter dem Mikroskop keine Teilchen, die größer als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes wären, entdecken lassen."

Die konzentriertesten Platinsole, welche Bredig darstellen konnte, enthielten etwa 20 mg Platin in 100 ccm Sol.

In ganz analoger Weise stellte Bredig das Palladiumsol und das Iridiumsol her.

„Palladiumdrähte von 1 mm Dicke zerstäubten bei 10 Amp. in Gegenwart einer Spur Alkali zu einem braunen Sol, das merklich instabiler als die Platinsole war. Bei der Zerstäubung mit dem relativ starken Strome ist der niedrige Schmelzpunkt des Metalles sehr störend, da die Drähte sehr häufig verschweißen. Das Verhalten des kolloiden Palladiums ähnelt im übrigen ganz dem des Platins.

Auch Iridiumdrähte von 1 mm Durchmesser zerstäuben, aber erst bei 20 Amp., in Gegenwart einer Spur Alkali zu einer filtrierbaren rehbraunen kolloiden Flüssigkeit, die aber instabiler war als das Palladiumsol. Sie enthielt 7 mg Metall in 100 ccm und koagulierte nach einigen Tagen."

Am leichtesten läßt sich das Silbersol gewinnen.

„Drähte von 1 mm Durchmesser zerstäuben bei Stromstärken von 4—8 Amp. auch ohne Alkalizusatz in reinem Wasser leicht und unter Entwickelung eines schönen grünen Bogenlichtes zu tiefdunklen Solen, deren Farbe je nach Umständen rotbraun bis tief olivgrün ist. Die verdünnten Sole besitzen oft eine gelbe Farbe wie Silbergläser."

„Auch hier zerstäubt stets die Kathode, während das Anodenende ohne Gewichtsverlust meist nur zu einer Kugel schmilzt:

Versuch I:	Gewichtsänderung der	Kathode:	— 0,043 g
	„ „	Anode:	+ 0,006 g
Versuch II:	„ „	Kathode:	— 0,025 g
	„ „	Anode:	+ 0,005 g

Die Silbersole sind sehr stabil.

Kadmium als Hydrosol kann nur in besonders reinem luftfreien Wasser erzeugt werden.

„Unter luftfreiem reinen destillierten Wasser bildet man in einer gut gekühlten Glasschale von 150 ccm Inhalt zwischen zwei Kadmiumstäben von zirka 7 mm Dicke einen Lichtbogen von 5—10 Amp. Man erhält alsdann nach dem Filtrieren eine tiefbraune Flüssigkeit, welche sich beim Stehen an der Luft in einigen Stunden, schneller beim Schütteln oxydiert. Bei Luftabschluß hält sich das kolloide Kadmium sehr lange, besonders nach Zusatz von etwas Gelatine."

Auch für die Herstellung von Hydrosolen der Metalloxyde kann die Bredig'sche Methode Anwendung finden. Mehrere der von Ehrenhaft, Schmauß und Scarpa hergestellten sogenannten kolloiden „Metallösungen" bestehen ganz oder teilweise aus Metalloxyden. Schmauß hat dies betreffs seiner Versuche ausdrücklich betont.

b) Billiter's Modifikation der Bredig'schen Methode (428)

Das zu zerstäubende Metall wird in dünner Schicht elektrolytisch auf ein anderes Metall ausgefällt: Hg auf Zn, Fe, Ni oder Pb (auch durch direktes Amalgamieren); Pb auf Fe oder Zn; Cu auf Fe; Zn auf Fe; Fe auf Zn; Ni auf Fe oder Zn. Aluminium wird in Form von dünnen Folien, wie sie zum Lenard'schen Fenster verwendet werden, um einen Zink- oder Eisendraht gewickelt.

Die so vorbereiteten Metallstäbe werden als Kathoden im Lichtbogen unter Wasser nach Bredig's Vorschriften benutzt. Als Anoden wendet man Eisen- oder Aluminiumdrähte an.

Sämtliche von Billiter hergestellte Hydrosole der obenerwähnten Metalle sind braun, nur in verschiedenen Nuancen.

2. Die Methode von Svedberg (Verwendung von oszillatorischen Entladungen). (434, 444, 448)

Das Zerstäubungsverfahren

Einleitung

Zuerst versuchte ich die Bredig'sche Methode in organischen Flüssigkeiten. Diese erwies sich dabei als fast unbrauchbar. Zwar erhält man nach längerem Stromdurchgang von den weicheren Metallen, wie Silber, verdünnte Sole, z. B. in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Azeton und Aethylazetat. Es scheiden aber große

Mengen von Kohlenstoff aus, die Flüssigkeit wird auch in anderer Hinsicht zersetzt, und die Elektroden schmelzen oder verschweißen, weitere Unannehmlichkeiten, wie Entzündung usw., ganz und gar zu verschweigen. Es ist also unbedingt notwendig, an den Zerstäubungspunkten des Metalls eine so geringe Stromdichte zu verwenden, daß die Flüssigkeit keine merkliche Zersetzung erleidet. Setzt man aber bei Bredig's Methode die Stromstärke soweit herab, daß keine Kohlenstoffabscheidung mehr stattfindet, so wird die Energie zu gering, um eine merkliche Zerstäubung hervorbringen zu können.

Alsdann untersuchte ich zunächst, ob eine Vergrößerung der wirksamen Oberfläche des Metalls begünstigend einwirken könne.

Das zu zerstäubende Metall wurde als Folium in einem zylindrischen Gefäß (G) mit Dispersionsflüssigkeit suspendiert, das mit zwei Elektroden von schwer zerstäubbarem Material, wie Eisen oder Aluminium, versehen war (Fig. 3).

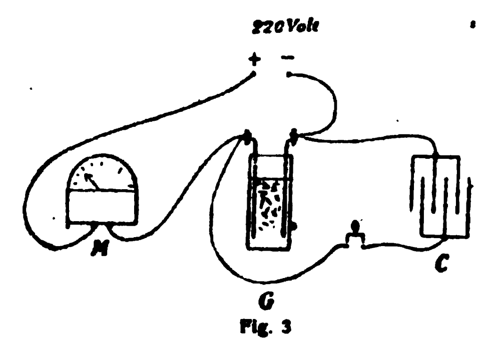


Fig. 3

Unter lebhafter Bewegung der Metallteilchen und intensiver Funkenentwickelung an der ungeheuer großen Oberfläche zerstäubte das suspendierte Metall.

Die Stromstärke konnte an einem Milliampèremeter M abgelesen werden. Sie betrug im Mittel 20—50 Milliampère. Durch Parallelschaltung eines Kondensators C von der Kapazität 0,32 Mikrofarad wurde die Zerstäubung ruhiger und die Zersetzung der Dispersionsflüssigkeit deutlich herabgedrückt. Die Stromstärke sank dabei auf 10—15 Milliampère. In dieser Weise gelang es mir, kolloides Zinn zu gewinnen. Die Methode eignete sich auch sehr gut, kolloides Gold, Silber, Kupfer und Blei in verschiedenen Lösungsmitteln und in verschiedenen Konzentrationen zu erhalten. Bei den in kathodischer Hinsicht harten Metallen versagt sie jedoch. So war es z. B. nicht möglich, Aluminiumfolium in Lösung zu bringen, obgleich das Phänomen hinsichtlich der Funkenausbildung usw. völlig analog verlief.

Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden war hier gering (110 oder 220 Volt), vielleicht würde eine Steigerung derselben zum Ziele führen.

Deswegen wurde an der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite (Fig. 4 I) ein Glaskondensator von 225 qcm belegter Oberfläche (C) parallel geschaltet und die Sekundärpole an Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale (G) eingetaucht waren. Hier befand sich das Metall in granuliertem Zustande oder als zerschnittener Draht und darüber die Flüssigkeit.

Beim Schließen des Stromes begann ein heftiges Funkenspiel zwischen den Teilchen, die Flüssigkeit färbte sich, und in wenigen Minuten war ein tiefdunkles Sol entstanden.

Die vorläufige Prüfung zeigte, daß die Kohlenstoffabscheidung sehr gering war, sobald man nicht ungesättigte oder sehr kohlenstoffreiche Flüssigkeiten als Dispersionsmittel wählte. Der ganze Prozeß verlief ruhig und ohne jede Gefahr, und die erforderlichen Energiemengen konnten durch Aenderung der Energiezufuhr oder der Induktionskonstanten des Induktoriums bequem reguliert werden.

So war ich auch in der Tat mit Hilfe dieses Verfahrens sogleich imstande, eine große Reihe von Metallkolloiden herzustellen.

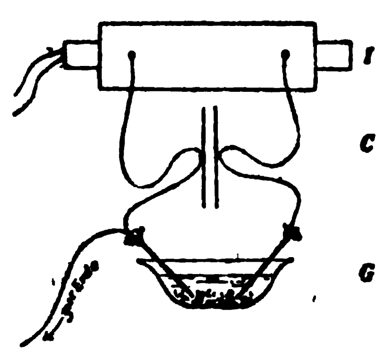


Fig. 4

Von Einzelheiten, die ich dabei bemerkte, sei erwähnt, daß Elektroden und Metallteilchen nicht von demselben Metalle zu sein brauchen, weil ja die Zerstäubung an den Berührungspunkten der Elektroden im Vergleich mit derjenigen zwischen den Metallteilchen sehr gering ist; ferner beobachtete ich als zweckmäßig, die eine Elektrode während der Zerstäubung in Bewegung zu halten, um ein Zusammenballen der Teilchen zu verhindern.

Um jedoch über alle einwirkenden Faktoren möglichst genauen Aufschluß zu erhalten, besonders darüber, ob und wo ein event. Optimum der elektrischen Kolloidsynthese zu suchen ist, so war eine genaue quantitative Untersuchung der allgemeinen Metallzerstäubung in Flüssigkeiten und der dabei in mehr oder weniger hohem Grade auftretenden Zersetzung des Mediums in ihrer Abhängigkeit von den elektrischen Konstanten des Entladungskreises, von dem Elektrodenmaterial usw. erforderlich.

Nicht unbedeutende Schwierigkeiten stellen sich jedoch einer derartigen Arbeit entgegen. Der Gleichstromlichtbogen ist besonders

bei niederer Elektrodenspannung zu quantitativen Untersuchungen dieser Art kaum geeignet, da außer der eigentlichen Zerstäubung auch gröbere Zerteilung, Verschweißung und Schmelzen der Elektroden auftreten, was die Messungen in hohem Grade erschwert. Das höchste mir zur Verfügung stehende konstante Potential war 440 Volt. Bei den hohen Potentialen der Entladungen des durch ein Induktorium erregten Kondensatorkreises sind die thermischen und elektrischen Verhältnisse im Funken sehr verwickelt und die Konstanz der Erscheinungen im allgemeinen recht unbefriedigend. Andererseits schien es mir aber besonders verlockend, eben die von mir bei der Herstellung kolloider Lösung benutzten Kondensatorentladungen genauer zu untersuchen, um dadurch zu einem wohldefinierten Optimum der Versuchsbedingungen zu gelangen und zugleich Aufschlüsse über die sehr in die Augen fallende verschiedene „kathodische Härte" der Metalle zu erhalten.

* * *

Erste Messungsreihe.

Die Anordnung der Apparate ist aus nachstehender Fig. 5 zu ersehen.

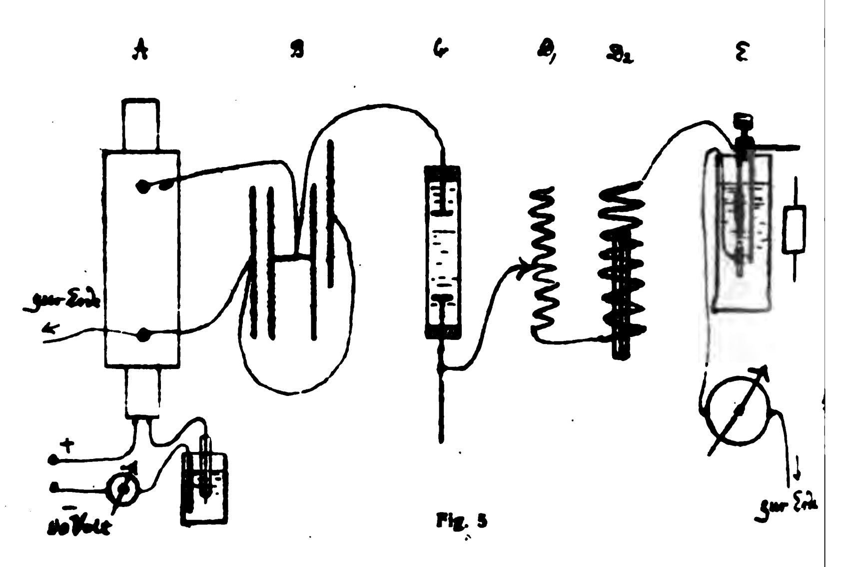
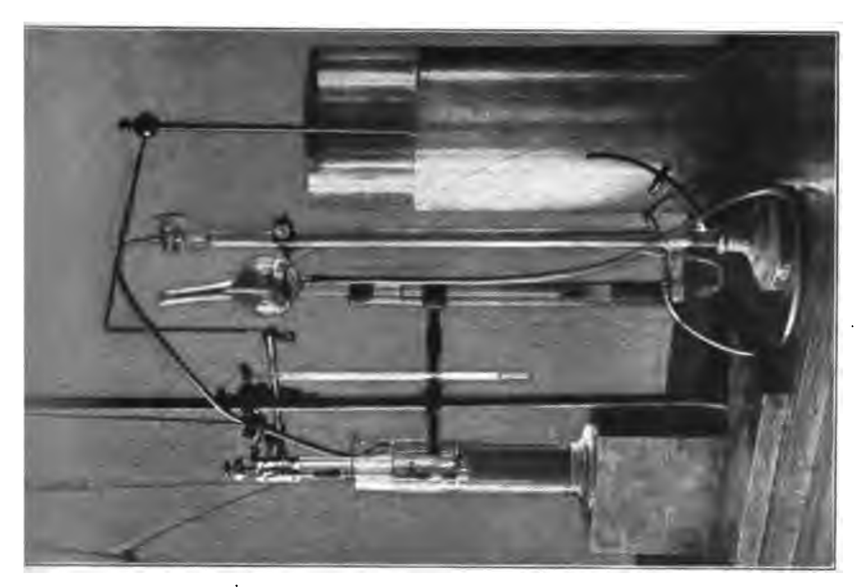


Fig. 5

A ist ein Induktorium (15 cm Schlagweite), B zwei Kondensatoren (der eine variabel), C ein elektrolytischer Widerstand, D_1 und D_2 zwei variable Selbstinduktionsspulen (die eine mit verschiebbarem Eisenkern



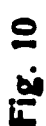


Fig. 10



Fig. 6

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden

E ein „Eintauchfunkenmikrometer“ (Fig. 6, s. nebenstehende Tafel), das genaue Elektrodenwägungen bei möglichst konstanter Funkenlänge auszuführen gestattete, F ein rotierender Spiegel, G ein Hitzdraht-ampèremeter. Um möglichst große Energiemengen zu erhalten, wurde das Induktorium mit Wehneltunterbrecher bei einer Primärspannung von 90 Volt betrieben. Die 1 mm starke Platinanode des Unterbrechers war in eine Glasspitze verschiebbar eingeführt, die alle zwei Stunden erneuert wurde. Da außerdem die primäre Stromstärke durch Verschieben des Platinstiftes auf gleichen Wert gebracht werden konnte, so blieb die Unterbrechungszahl ziemlich konstant. Induktorium und Unterbrecher waren ohne Vorschalt- oder Regulierwiderstände direkt an die Dynamomaschine (90 Volt) angeschlossen. Die Kondensatoren (B) waren zwei Leidener Flaschen, die eine mit veränderlicher äußerer Belegung. Als elektrolytischer Widerstand (C) wurde entweder Zinksulfatwasserlösung zwischen amalgamierten Zinkelektroden (kleiner Widerstand) oder Jodkadmiumamylalkohollösung zwischen amalgamierten Kadmiumelektroden (großer Widerstand) benutzt. Von den beiden Selbstinduktionsspulen war die eine (D_1) ein gewöhnlicher Regulierwiderstand mit vielen Windungen (900 Ω), die andere als Drosselspule hergestellt. Der Hitz-ampèremeter wurde mit Gleichstrom unter Beihilfe eines Präzisionsmilli-ampèremeters (Siemens & Halske) geeicht.

Die Eichung des Funkenmikrometers geschah derart, daß in Intervallen von je fünf Umdrehungen der Wert einer Umdrehung bestimmt wurde. Es ergab sich:

1 Umdrehung = 0,518 mm
1 „ = 0,522 „
1 „ = 0,528 „
1 „ = 0,518 „
also im Mittel = 0,522 „ oder, da die Trommel mit 50 Teilstrichen versehen war,

1 mm = 95,8 Skalenteile.

Als Elektroden dienten leicht auswechselbare zylindrische Stäbe von 5,6 mm Diameter.

In dieser ersten Versuchsreihe wurde nur die Zerstäubung in ihrer Abhängigkeit von der effektiven Stromstärke

$$i_{eff} = \sqrt{\frac{1}{\tau}\int_0^\tau i^2 dt}$$

im Entladungskreise untersucht.

Die Stromstärke konnte durch Veränderung des Ohm'schen Widerstandes und des Selbstinduktionskoeffizienten im Schwingungskreise passend reguliert werden. Der variable Kondensator wurde konstant derart eingestellt, daß bei Minimum des Selbstinduktionskoeffizienten und des Ohm'schen Widerstandes ein Maximum der Stromstärke laut nachstehender Formel erhalten wurde:

$$i = \frac{E_0}{LC\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L}}} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin t \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L}}$$

wo

C: die Kapazität des Entladungskreises
L: den Selbstinduktionskoeffizienten
R: den Ohm'schen Widerstand
E_0: die Anfangsladung des Kondensators
t: die Zeit

bedeuten.

Die Masse des gebildeten Kolloids wurde durch Wiegen der Elektroden vor und nach jedem Zerstäubungsversuche bestimmt. Das Konstanthalten der Funkenlänge bietet eine gewisse Schwierigkeit. Infolge der Zerstäubung verkürzen sich nämlich die Elektroden, was eine Verlängerung der Funkenstrecke und eine veränderte Zerstäubung bewirkt. Diese Verkürzung wurde deshalb bei jeder zur Verwendung kommenden Stromstärke bestimmt und eine Korrektion in der Weise angebracht, daß in kleinen Intervallen während der Zerstäubung eine der Verkürzung entsprechende Näherung der Elektroden mit Hilfe der Mikrometerschraube ausgeführt wurde. Die Funkenlänge konnte in dieser Weise bis auf $\pm$ 0,02 mm konstant gehalten werden.

1. Entladungsform oszillatorisch (mit dem rotierenden Spiegel kontrolliert).

Funkenlänge = 0,50 $\pm$ 0,02 mm
primäre Stromstärke = 10 Amp.
Medium: Aethyläther.

Die Metalle waren in möglichst reinem Zustande von Kahlbaum bezogen.

Es bedeuten:

i_{eff}: die effektive Stromstärke
τ: die Zerstäubungszeit
m: die Masse des zerstäubten Metalls.

Tabelle 34

Zink			Zink		
i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
0,20	5	0,0043	0,80	5	0,0390
»	»	0,0040	»	2	0,0155
»	»	0,0042	»	»	0,0152
0,30	5	0,0077	»	»	0,0154
»	»	0,0080	»	»	0,0151
»	»	0,0075	»	1	0,0078
»	»	0,0077	0,90	5	0,0457
0,40	5	0,0133	»	4	0,0350
»	»	0,0121	»	3	0,0253
»	»	0,0120	»	2	0,0175
»	»	0,0160	»	»	0,0135
»	»	0,0100	»	»	0,0184
»	»	0,0130	1,00	3	0,0262
»	»	0,0025	»	2	0,0184
»	»	0,0027	»	»	0,0180
»	»	0,0026	»	»	0,0180
»	»	0,0028	»	»	0,0178
0,43	2	0,0068	»	5	0,0470
0,50	5	0,0210	1,10	2	0,0170
»	»	0,0220	»	»	0,0171
0,50	3	0,0106	»	»	0,0173
»	1	0,0044	»	»	0,0191
»	»	0,0039	»	»	0,0178
»	»	0,0039	1,20	2	0,0182
»	»	0,0043	»	»	0,0182
»	»	0,0048	»	»	0,0183
»	»	0,0045	»	»	0,0188
»	»	0,0032	»	»	0,0186
0,60	10	0,0451	1,30	5	0,0490
»	5	0,0260	»	»	0,0460
»	5	0,0220	»	2	0,0185
»	3	0,0161	»	»	0,0184
»	2	0,0088	»	»	0,0186
»	5	0,0230	»	»	0,0184
»	3	0,0141	»	»	0,0184
»	1	0,0044	1,40	2	0,0194
0,70	3	0,0170	»	»	0,0187
»	2	0,0121	»	»	0,0193
»	»	0,0135	»	»	0,0198
»	»	0,0123	»	»	0,0197
»	»	0,0101	»	»	0,0197
»	»	0,0127	1,50	3	0,0340

Zink			Zink		
i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
1,50	2	0,0201	1,70	2	0,0205
»	»	0,0201	»	»	0,0198
»	»	0,0200	»	»	0,0205
»	»	0,0186	»	»	0,0177
»	»	0,0204	»	»	0,0175
»	»	0,0175	»	»	0,0199
1,60	5	0,0440	1,80	2	0,0211
»	»	0,0420	»	»	0,0212
»	»	0,0420	»	»	0,0211
»	»	0,0430	»	»	0,0201
»	2	0,0223	»	»	0,0187
»	»	0,0210	2,00	5	0,0580
»	»	0,0195	»	2	0,0184
»	»	0,0204			
»	»	0,0213			
»	»	0,0174			

Tabelle 35

Kadmium			Kadmium		
i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
0,20	5	0,0115	0,60	2	0,0176
»	3	0,0066	»	»	0,0175
»	2	0,0043	»	»	0,0172
0,30	3	0,0102	0,70	2	0,0210
»	»	0,0101	»	»	0,0214
»	2	0,0069	»	»	0,0207
»	»	0,0067	»	»	0,0208
»	»	0,0068	»	»	0,0211
0,40	2	0,0095	0,80	4	0,0524
»	»	0,0096	»	2	0,0286
»	»	0,0095	»	2	0,0295
»	»	0,0092	»	»	0,0295
»	»	0,0102	»	»	0,0284
0,50	2	0,0141	0,90	2	0,0338
»	»	0,0146	»	»	0,0326
»	»	0,0145	»	»	0,0329
»	»	0,0143	»	»	0,0328
»	»	0,0157	»	»	0,0321
0,60	2	0,0171	1,00	2	0,0348
»	»	0,0176	»	»	0,0347

Kadmium		
i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
1,00	2	0,0335
»	»	0,0374
»	»	0,0361
»	»	0,0360
»	»	0,0377
»	»	0,0371
»	»	0,0361
»	»	0,0371
1,20	2	0,0368
»	»	0,0372
»	»	0,0362
»	»	0,0373
»	»	0,0364
1,30	2	0,0368
»	»	0,0401
»	»	0,0385
»	»	0,0395
»	»	0,0395
1,40	2	0,0400
»	»	0,0392
»	»	0,0377
»	»	0,0375

Kadmium		
i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
1,40	2	0,0386
1,50	2	0,0433
»	»	0,0385
»	»	0,0417
»	»	0,0388
»	»	0,0375
1,60	2	0,0404
»	»	0,0406
»	»	0,0405
»	»	0,0399
»	»	0,0400
1,70	2	0,0456
»	»	0,0442
»	»	0,0442
»	»	0,0430
»	»	0,0431
1,80	2	0,0412
»	»	0,0385
»	»	0,0413
»	»	0,0385
»	»	0,0407

Tabelle 36

Blei		
i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
0,40	2	0,0202
»	»	0,0225
»	»	0,0202
»	»	0,0210
»	»	0,0225
0,50	2	0,0300
»	»	0,0284
»	»	0,0276
»	»	0,0296
»	»	0,0303
0,60	2	0,0374
»	»	0,0355
»	»	0,0375
»	»	0,0352
»	»	0,0356

Trotz der recht großen Versuchsfehler geben diese Messungen ein ziemlich gutes Bild von der Beziehung zwischen i_{eff} und m. In vorstehendem Diagramm (Fig. 7) sind die Werte von m als Ordinaten

und die von $i_{eff}^2 = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau i^2\,dt$ als Abszissen eingetragen. Diese letzte

Quantität repräsentiert die Energie des Stromes.

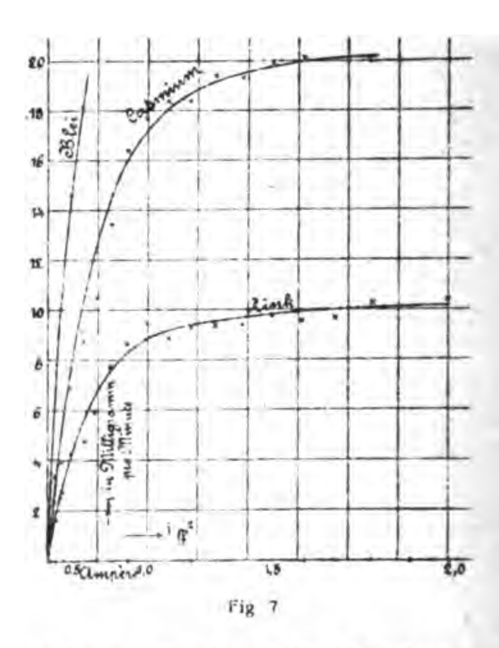


Fig. 7

Der Energieverbrauch im elektrischen Lichtbogen wird allerdings nicht durch i_{eff}^2, sondern durch das Produkt aus Spannung und Stromstärke dargestellt, und da die Spannung während des größten Teils des stabilen Zustandes konstant ist[84]), so könnte es als geeignet erscheinen, die Werte von m in ihrer Abhängigkeit von i_{eff} zu betrachten. Vergleicht man aber Bögen von verschiedener Stromstärke, so zeigt sich, daß die Spannung und also auch die Energie für höhere Stromstärke nur langsam zunimmt. Da nun bei meinen Versuchen hauptsächlich gedämpfte oszillatorische Ströme zur Verwendung kamen, wobei die abgelesenen effektiven Stromstärken Mittelwerte einer großen

[84]) Vgl. G. Granqvist, Untersuchungen über den selbsttönenden Wechselstromlichtbogen, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. IV. Vol. 1. N. 5. Upsala

Reihe verschiedener Stromamplituden darstellen, so ist leicht zu verstehen, mit welchen überaus verwickelten Energieverhältnissen zu rechnen ist. Im allgemeinen hat jedoch von den einfacheren i_{eff}-Funktionen i_{eff}^2 die beste Proportionalität mit m ergeben, und ich halte es deswegen für geeignet, bis auf weiteres in den Diagrammen i_{eff}^2 als die unabhängige Veränderliche zu verwenden.

Die Zerstäubung wächst bei kleinen Stromstärken i_{eff}^2 proportional und dann langsamer, um sich schließlich, wie es scheint, einem endlichen Grenzwert asymptotisch zu nähern.

Zweite Messungsreihe

(Oszillatorische Entladungen)

Um die Versuchsfehler herabzudrücken und die Zerstäubung der Elektroden und Zersetzung des Mediums genauer studieren zu können, wurden Verbesserungen in der Versuchsanordnung vorgenommen. Das Hauptgewicht wurde auf erhöhte Konstanz der Entladungen gelegt.

Statt des kleineren (15 cm) Induktoriums wurde ein größeres von 45 cm Schlagweite mit starkem Draht in der Sekundärwickelung speziell für diesen Zweck von Hans Boas, Berlin, gebaut. Die Stromquelle war eine Akkumulatorenbatterie von 18 Volt (bei einigen Versuchen wurde ein rotierender Umformer 440 — 70 Volt benutzt). Als Unterbrecher wählte ich einen Quecksilberunterbrecher mit intermittierendem Strahl in der kürzlich von Boas gegebenen Form. Die Umlaufzahl des Motors, konnte mit Hilfe eines Regulierwiderstandes verändert und an einem fest angebrachten Tachometer direkt abgelesen werden. Die Unterbrechungszahl war 2 für jede Umdrehung. Mit diesem Unterbrecher, der sogar bei den hohen Umlaufzahlen 5000 — 6000 pro Minute vorzüglich funktionierte, konnte eine bestimmte Unterbrechungszahl konstant gehalten und genau reproduziert werden. Die folgenden Bestimmungen sind sämtlich mit der Unterbrechungszahl 140 pro Sek. ausgeführt.

Der Schwingungskreis setzte sich aus dem Funkenmikrometer, zwei Leidener Flaschen und einem Hitzdrahtampèremeter zusammen (siehe Fig. 8). Zwischen A und B konnten Selbstinduktionsspulen oder Widerstände eingeschaltet werden. Die Verbindungen waren aus 2 mm dicken Kupferdrähten hergestellt und das ganze System mit Ebonitstützen gut isoliert. Die benutzten Hitzdrahtampèremeter (von Hart-

mann & Braun, Frankfurt a. M.) waren ganz in Isoliergehäuse eingebaut. Um den Einfluß des Induktoriums auf den Schwingungskreis bezüglich Schwingungszahl, Dämpfung usw. zu vermindern, waren die Zuleitungsdrähte von den Sekundärklemmen des Induktoriums in

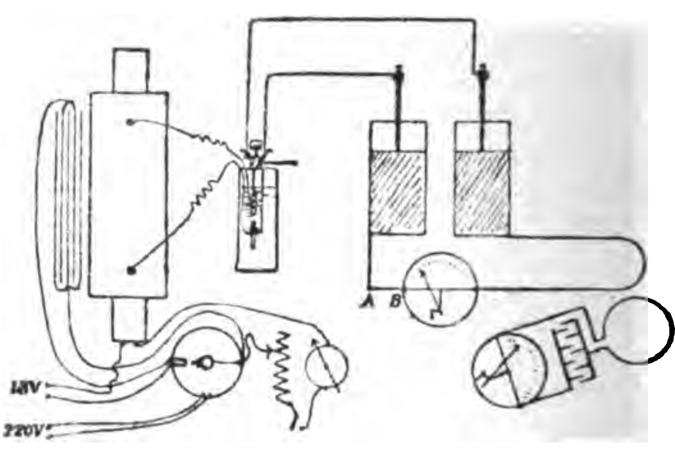


Fig.

üblicher Weise möglichst nahe an die Funkenstrecke angelegt. Zur Bestimmung der Schwingungszahl und der Dämpfung im Schwingungskreise wurde ein Wellenmesser vom Typ der „Gesellschaft für drahtlose Telegraphie" benutzt[85]). Der Apparat bestand in diesem Falle aus einem variablen Petroleumkondensator, drei auswechselbaren Selbstinduktionsspulen und einem Hitzdrahtampèremeter. Der Hauptschwingungskreis wirkte stets in extrem loser Koppelung auf den Wellenmesser.

Instrumentkonstanten

Der Wellenmesser

Der variable Kondensator des Wellenmessers wurde bei verschiedenen Einstellungen in der Wheatstone'schen Brücke mit einem Kapazitätsetalong von J. Carpentier, Paris, verglichen.

Es ergab sich, wenn α den Drehungswinkel, C die entsprechende Kapazität bedeuten:

---

[85]) Vgl. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen S. 610

Tabelle 37

α	C in 10^{-8} Mikrofarad
0	8,163
30	14,090
60	21,663
90	29,245
120	37,045
150	44,847
180	51,651

Die Selbstinduktionskoeffizienten der Spulen wurden durch Rechnen mit Hilfe nachstehender Formel[86]) ermittelt:

$$L = 2N\left[\left(1+\frac{h^2}{32r^2}\right)\ln\frac{8r}{\sqrt{h^2+d^2}} - y_1 + \frac{h^2}{16r^2}\cdot y_2\right] + \ln g/d - D$$

ebenso der Selbstinduktionskoeffizient der Zuleitungen.

Es ergab sich:

$L_{Zuleit.} = 30 . 10^{-8}$ Henry
$L_{I} = 104 . 10^{-8}$ Henry
$L_{II} = 810,8 . 10^{-8}$ Henry
$L_{III} = 2112,6 . 10^{-8}$ Henry.

Der Widerstand des Wellenmessers betrug 2,39 Ω.

Der Hauptschwingungskreis

Als Kapazitäten kamen drei Paare Leidener Flaschen zur Verwendung. Um möglichst symmetrische Verhältnisse zu erhalten, waren die beiden Flaschen c', c'' in jedem Paare seriengeschaltet, wie es aus Fig. 7 zu ersehen ist. Die Kapazität c eines Paares ist also durch die Beziehung

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c'} + \frac{1}{c''} \text{ gegeben,}$$

$$\text{also} \quad c = \frac{c'\,c''}{c' + c''}$$

Mit Kapazität eines Flaschenpaares werde ich vorstehenden Ausdruck bezeichnen. Die Kapazitäten der Flaschenpaare und der Selbstinduktionskoeffizient (L_1) des Schwingungskreises wurden folgendermaßen bestimmt.

[86]) Siehe Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen S. 997—998

Die Flaschenpaare c_1, c_2, c_3 wurden mit L_1 und zwei bekannten Selbstinduktionsspulen L_2, L_3 im Hauptschwingungskreise verschiedenartig kombiniert und jedesmal mit dem Wellenmesser in Resonanz gebracht. Es ergibt sich so eine Reihe von simultanen Gleichungen zur Bestimmung von L_1, c_1, c_2, c_3. Die Genauigkeit ist von der Gültigkeit der Thomson'schen Formel

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

abhängig.

Da die zu bestimmenden Konstanten nur annähernd bekannt zu sein brauchen, konnte die erreichte Genauigkeit in diesem Falle als hinreichend bezeichnet werden.

Es wurde erhalten: $C_1 = 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad
$C_2 = 0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad
$C_3 = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad
$L_1 = 340 \cdot 10^{-6}$ Henry.

Die Stromkurve einer elektromagnetischen Schwingung ist durch Schwingungszahl n, Anfangsamplitude i_0 und Dämpfungsdekrement Δ definiert. Diese Quantitäten sind von Kapazität, Selbstinduktion und Ohm'schem Widerstand abhängig:

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

$$i_0 = \frac{E_0}{LC\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R_2}{4L}}} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin\left(t\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L}}\right)$$

$$\Delta = \frac{\pi}{2} R \sqrt{\frac{C}{L}}$$

Auf die thermischen und elektrischen Verhältnisse im Funken sind ferner Funkenlänge l, Entladungszahl N, Elektrodenfläche a, Elektrodenmetall M und Eigenschaften des umgebenden Mediums von mehr oder minder großem Einfluß.

Im folgenden wird der Versuch gemacht, die Kolloidbildung und die Zersetzung des Mediums in ihrer Abhängigkeit von den erwähnten Faktoren zu bestimmen.

Die Bestimmungen wurden im allgemeinen derart ausgeführt, daß bei unverändertem Schwingungskreis die Energiezufuhr durch Aenderung des Widerstandes im Primärkreise des Induktoriums variiert wurde. Für die dadurch bewirkten verschiedenen Angaben des Hitz-

lrahtampèremeters wurde die Kolloidbildung und die Zersetzung bestimmt. Dabei kann jedoch die Entladungszahl N weder bestimmt noch konstant gehalten werden. Diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß man N = 1 zu halten versucht, wie es im allgemeinen bei Messungen mit Kondensatorkreisen üblich ist, dürfte in diesem Falle kaum möglich sein, da die Energiemengen dann zu klein ausfallen. Auf die Bedeutung der Entladungszahl werde ich später zurückkommen.

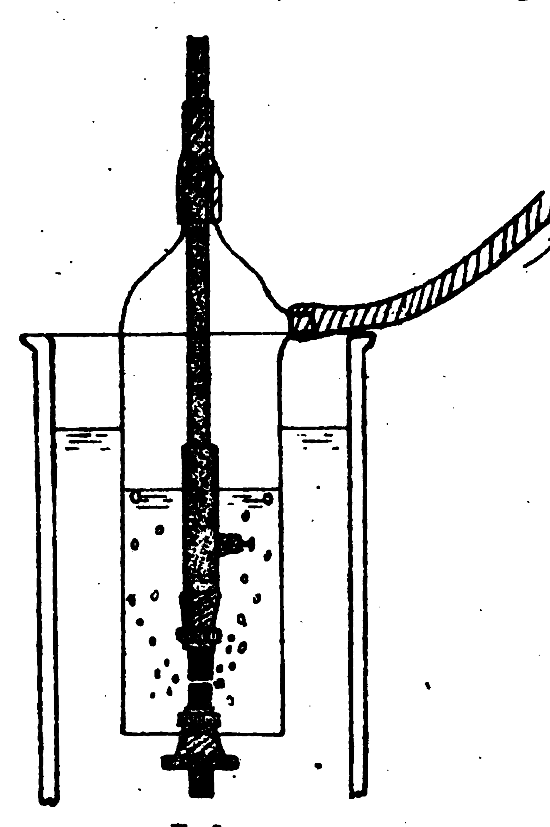


Fig. 9

Als Maß für die Zersetzung des Mediums wurden die in gleichen Zeiten entwickelten Gasmengen gewählt. Um dieselben zu bestimmen, vurde über die Elektroden eine kleine Glasglocke geschoben, die mit :inem seitlichen Ansatzrohr versehen war. Dieses Rohr wurde durch :inen Kautschukschlauch mit einer Gasbürette verbunden (Fig. 9 und 10, Tafel I), wo das Volumen in üblicher Weise bestimmt wurde. Um ıicht allzu verwickelte Gasgemische zu bekommen, wurde die Gas›ürette mit gleicher Flüssigkeit (Aethyläther) wie das Zerstäubungsgefäß beschickt.

Einfluß von C, L, R, n, i_{eff}, Δ

Als Elektroden dienten zylindrische Stäbe aus Kadmium (Diam. 5,6 mm). Das Medium war Aethyläther.

Primärspannung: 18 Volt.

Schwingungszahl n und Dämpfungsdekrement Δ wurden mit Hilfe des Wellenmessers in der Weise bestimmt, daß die Werte des

Stromeffekts in der Nähe des Resonanzpunktes bei verschiedenen Einstellungen des Kondensators beobachtet wurden. Die Resonanzkurven wurden dann mit $n/n_{res.}$ als Abszissen und $i^2_{eff}/i^2_{res.eff}$ als Ordinaten gezeichnet[87]) und das Dämpfungsdekrement daraus berechnet. Bezüglich experimenteller Vorsichtsmaßregeln, Beweise der benutzten Formeln, Ausführung der Berechnungen usw. wird auf die zitierte Arbeit von Zenneck (Elektromagnetische Schwingungen) hingewiesen.

Die Messungsreihen sind in Tab. 38—42 zusammengestellt.

Es bedeuten:

C: die Kapazität
L: die Selbstinduktion
R: den Widerstand
l: die Funkenlänge
n: die Schwingungszahl
Δ: das Dämpfungsdekrement
i_{eff}: die effektive Stromstärke
τ: die Zeit
m: die Masse des gebildeten Kolloids
v: das direkt abgelesene Gasvolumen
t: die Temperatur
B: den Barometerdruck
v_0: das auf 0° und 760 mm reduzierte und für den Dampfdruck des Aethers (Regnault's Tabellen entnommen) korrigierte Gasvolumen.

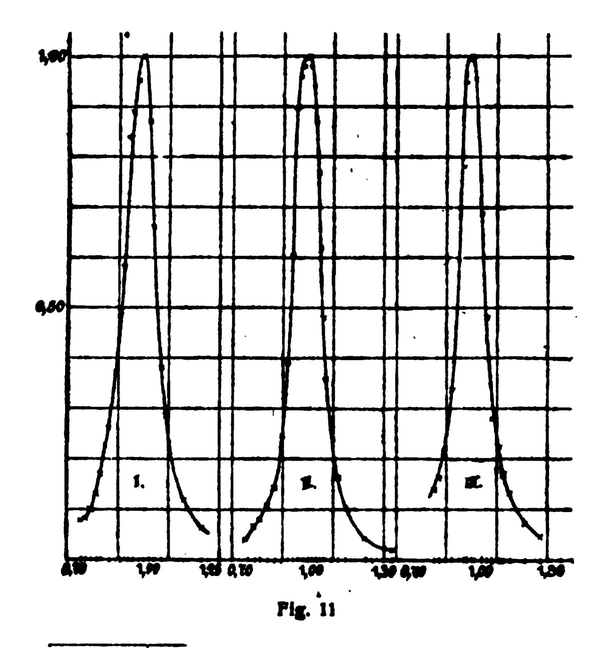


Fig. 11

Wie aus der Tabelle X hervorgeht sind die Versuchsfehler mit dieser Apparatanordnung bedeutend herabgedrückt. So konnte ich mich in der Tat mit ein bis zwei Einzelbestimmungen bei jeder Stromstärke begnügen.

87) Siehe Zenneck l. c. S. 592, 623, 1008

C in 10^{-3} Mikrofarad	n	Δ	Zerstäubung: i_{eff} in Ampère	Zerstäubung: τ in Minuten	Zerstäubung: m in g	Zersetzung des Mediums: i_{eff} in Ampère	Zersetzung des Mediums: λ in Minuten	Zersetzung des Mediums: v in ccm	Zersetzung des Mediums: t in C-Graden	Zersetzung des Mediums: B in mm Hg	Zersetzung des Mediums: v_0 in ccm	Bemerkungen
0,2	$8{,}02 . 10^6$	0,53	0,20	10	0,0132	0,20	2	14,6	16,6	744,0	6,5	Resonanzkurve siehe Fig. 11 I
»	»	»	»	»	0,0132							
»	»	»	0,30	»	0,0263	0,30	2	29,4	16,5	»	13,2	
»	»	»	»	»	0,0261							
»	»	»	0,40	5	0,0191	0,40	2	45,0	16,6	»	20,2	
»	»	»	»	»	0,0199							
»	»	»	0,50	2	0,0085	0,50	2	60,8	16,2	»	27,5	
»	»	»	»	5	0,0220							
»	»	»	»	»	0,0225							
0,8	$3{,}41 . 10^6$	0,69	0,30	10	0,0168	0,30	2	15,8	16,6	744,1	7,1	Resonanzkurve siehe Fig. 11 II
»	»	»	»	»	0,0143							
»	»	»	0,40	5	0,0126	0,40	2	26,8	6,6	»	11,8	
»	»	»	»	»	0,0130							
»	»	»	0,50	»	0,0175	0,50	2	35,5	16,4	»	17,4	
»	»	»	»	»	0,0146							
»	»	»	»	»	0,0194							
»	»	»	0,60	»	0,0201	0,60	2	45,0	16,2	»	20,5	
»	»	»	»	»	0,0245							
»	»	»	0,70	»	0,0333	0,70	2	58,4	16,2	»	26,6	
»	»	»	»	»	0,0330							
»	»	»	0,80	3	0,0248	0,80	2	69,5	16,2	»	31,7	
»	»	»	»	»	0,0246							
»	»	»	0,90	2	0,0185	0,90	1	45,4	15,8	»	21,1	
»	»	»	»	»	0,0196							
»	»	»	1,00	»	0,0202	1,00	1	51,5	15,2	»	24,6	
»	»	»	»	»	0,0200							
»	»	»	1,10	»	0,0207	1,05	1	56,4	15,2	»	26,9	
»	»	»	»	»	0,0190							
»	»	»	»	»	0,0192	1,11	1	66,0	16,7	»	30,4	
»	»	»	1,20	»	0,0205							
»	»	»	»	»	0,0180	—	—	—	—	—	—	

Tabelle 39 L = 340 . 10^{-9} Henry; R < 2,5 Ω; l = 0,25 ± 0,02 mm

C in 10^{-7} Mikrofarad	n	Δ	Zerstäubung i_{eff} in Ampère	Zerstäubung τ in Minuten	Zerstäubung m in g	Zersetzung des Mediums i_{eff} in Ampère	Zersetzung des Mediums τ in Minuten	Zersetzung des Mediums v in ccm	Zersetzung des Mediums t in C-Graden	Zersetzung des Mediums B in mm Hg	Zersetzung des Mediums v_0 in ccm	Bemerkungen
3,2	1,82 . 10^6	0,53	0,80	3	0,0204	0,80	3	60,8	15,3	744,6	29,0	Resonanzkurve siehe Fig. 11 III
»	»	»	»	»	0,0199	»	»	60,3	15,3	»	28,2	
»	»	»	0,90	2	0,0178	0,90	2	51,2	15,7	»	23,9	
»	»	»	»	»	0,0175	»	»	53,2	15,8	»	24,8	
»	»	»	1,00	»	0,0216	1,00	2	62,6	15,9	»	29,1	
»	»	»	»	»	0,0214	»	»	62,0	16,1	»	28,5	
»	»	»	1,10	»	0,0248	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	0,0240							
»	»	»	1,20	»	0,0284	1,25	1	47,0	14,6	744,1	23,1	
»	»	»	»	»	0,0270							
»	»	»	1,30	»	0,0324	1,28	1	46,7	14,8	»	22,7	
»	»	»	»	»	0,0330							
»	»	»	1,40	»	0,0385	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	0,0364							
»	»	»	1,50	»	0,0420	1,50	1	68,9	15,6	744,6	32,4	
»	»	»	»	»	0,0411	»	»	63,0	15,8	»	29,3	
»	»	»	1,60	»	0,0474	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	0,0462							
»	»	»	1,70	»	0,0515	1,73	1/2	42,0	15,9	744,6	19,5	
»	»	»	»	»	0,0525							
»	»	»	1,80	»	0,0620	1,80	1/2	45,8	16,0	744,6	21,0	
»	»	»	»	»	0,0546							
»	»	»	»	»	0,0576							
»	»	»	1,90	»	0,0606	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	0,0610							
»	»	»	2,00	»	0,0660	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	0,0656							
»	»	»	2,10	»	[illegible]							

Tabelle 40 $l = 0,20 \mp 0,02$ mm

C in 10^{-3} Mikrofarad	L in 10^{-8} Henry	R in Ohm	n	Δ	Zerstäubung: I_{eff} in Ampère	Zerstäubung: τ in Minuten	Zerstäubung: m in g	Zersetzung des Mediums: I_{eff} in Ampère	Zersetzung des Mediums: τ in Minuten	Zersetzung des Mediums: v in ccm	Zersetzung des Mediums: t in C-Graden	Zersetzung des Mediums: B in mm Hg	Zersetzung des Mediums: v_0 in ccm	Bemerkungen
0,2	340+δ	< 2,5	$3,41.10^6$	0,70	0,20	10	0,0146	—	—	—	—	—	—	Resonanzkurve siehe Fig. 12 I
»	»	»	»	»	»	»	0,0150							
»	»	»	»	»	0,30	»	0,0278	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	»	»	0,0276							
»	»	»	»	»	0,40	5	0,0197	—	—	—	—	—	—	
»	»	»	»	»	»	»	0,0214							
»	»	»	»	»	0,46	»	0,0215							
»	»	»	»	»	0,50	»	0,0221	—	—	—	—	—	—	
3,2	310000	< 3,0	$5,3.10^4$	—	0,20	10	0,0186	0,15	2	19,6	15,0	745,6	9,5	
»	»	»	»		»	»	0,0160	0,20	2	33,0	15,1	»	15,9	
»	»	»	»	—	0,30	5	0,0152	0,25	2	47,3	15,2	»	22,7	
»	»	»	»		»	»	0,0161	0,33	1	34,4	15,0	»	16,6	
»	»	»	»	—	0,35	»	0,0220	»	2	70,8	15,0	»	34,2	
»	»	»	»		»	»	0,0236							
»	»	»	»		»	»	0,0266							
»	»	»	»		»	»	0,0206							
3,2	340	50	$1,59.10^6$	1,78	0,30	10	0,0095	0,30	2	12,9	14,8	745,6	6,3	Resonanzkurve siehe Fig. 12 II
»	»	»	»	»	»	5	0,0044							
»	»	»	»	»	0,40	10	0,0163	0,40	2	22,0	14,7	»	10,8	
»	»	»	»	»	»	5	0,0093							
»	»	»	»	»	0,45	»	0,0110	0,50	2	31,7	14,7	»	15,1	
»	»	»	»	»	»	»	0,0096							

Einfluß von Funkenlänge, Elektrodenfläche und Medium

Als Elektroden dienten auch hier Kadmiumstäbe (5,6 mm Diam.)

Einfluß von Funkenlänge

Tabelle 41 $C = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad; $L = 340 \cdot 10^{-6}$ Henry; $R < 2{,}5\ \Omega$

f in mm	n	Δ	Zerstäubung: i_{eff} in Ampère	Zerstäubung: τ in Minuten	Zerstäubung: m in g	Zersetzung des Mediums: i_{eff} in Ampère	Zersetzung des Mediums: τ in Minuten	Zersetzung des Mediums: v in ccm	Zersetzung des Mediums: t in C-Graden	Zersetzung des Mediums: B in mm Hg	Zersetzung des Mediums: v_0 in ccm	Bemerkungen
0,05 ± 0,02	$1{,}82 \cdot 10^6$	0,52	0,60	2	0,0105	0,40	2	11,5	14,3	748,8	5,8	Resonanzkurve siehe Fig. 12 III
»	»	»	0,80	1	0,0087	0,60	2	20,0	14,2	»	10,0	
»	»	»	1,00	1	0,0125	0,80	1	18,2	14,3	»	9,1	
»	»	»	1,00	1	0,0128	1,00	1	27,5	14,3	»	13,8	
»	»	»	1,23	1	0,0182	1,20	1	38,6	14,3	»	19,4	
»	»	»	1,40	1	0,0224	1,30	1	46,8	14,1	»	23,3	
»	»	»	—	—	—	1,38	1	50,0	13,9	»	25,5	
0,01 ± 0,02	—	—	1,00	1	0,0155	1,00	1	25,4	14,3	748,8	12,9	
0,01 »	—	—	»	»	0,0147	—	—	—	—	»	—	
0,05 »	—	—	»	»	0,0127	»	1	27,5	14,3	»	13,8	
0,25 »	—	—	»	»	0,0105	»	2	62,6	15,9	»	29,1	
0,40 »	—	—	»	»	0,0101	»	1	32,0	14,3	»	16,3	
0,40 »	—	—	»	»	0,0087	»	—	—	—	»	—	
0,50 »	—	—	»	»	0,0086	»	1	33,5	14,3	»	17,1	

Einfluß von Elektrodenfläche

Tabelle 42

$C = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad; $L = 340 \cdot 10^{-8}$ Henry; $R < 2{,}5\ \Omega$;
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm; $i = 1{,}00$ Ampère

a = Elektrodenfläche in qcm	Zerstäubung		Zerstäubung des Mediums				
	τ in Minuten	m in g	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	v_0 in ccm
0,246	1	0,0105	2	62,0	16,1	744,6	28,5
0,166	2	0,0220	—	—	—	—	—
0,102	2	0,0234	1	31,0	14,4	748,8	15,5
0,053	1	0,0127	—	—	—	—	—

Versuche in verschiedenen Medien

$C = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad;
$L = 340 \cdot 10^{-8}$ Henry;
$R > 2{,}5\ \Omega$;
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.

Tabelle 43

Medium	Zerstäubung	
	τ in Minuten	m in g
Aethyläther	1	0,0115
Isobutylalkohol	1	0,0151
	1	0,0146
Benzol	1	0,0132
Petroleum	1	0,0117
Luft	2	0,007

Einfluß des Elektrodenmetalls

Diese Bestimmungen wurden sämtlich mit:

$$C = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mikrofarad};$$
$$L = 340 \cdot 10^{-8} \text{ Henry};$$
$$R < 2,5\ \Omega$$

in Aethyläther ausgeführt.

Die untersuchten Metalle kamen in Stäben von 5,6 mm Diam. zur Verwendung und waren im allgemeinen möglichst rein von Kahlbaum bezogen („Kahlbaum").

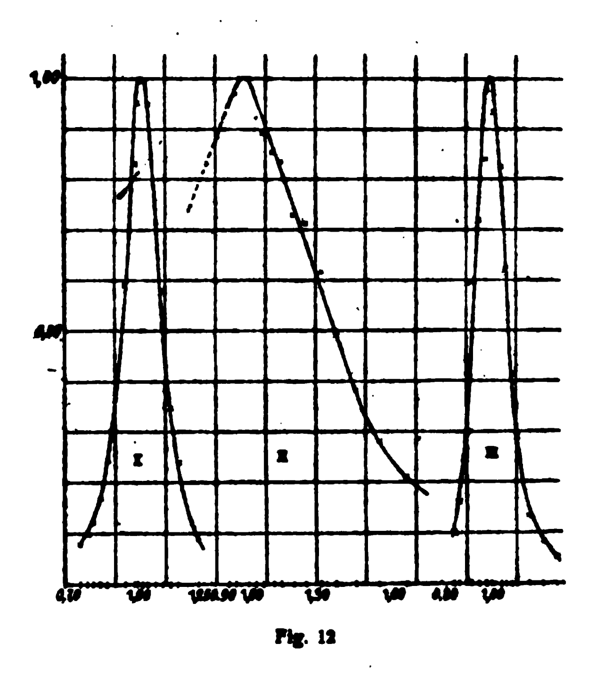


Fig. 12

Um den Einfluß einer event. Oxydation zu ermitteln, wurden die gleichen Manipulationen, jedoch ohne Zerstäubung, mit den Kalziumstäben ausgeführt. Es ergab sich eine Gewichtsänderung von 0,0001 g also innerhalb der Wägungsfehler keine merkliche Veränderung.

Da unter allen hier benutzten Metallen Kalzium das größte Oxydationsbestreben besitzt, so konnte bei den folgenden Versuchen von dem Einfluß der Oxydation abgesehen werden.

Tabelle 44

Metall	Zerstäubung			Zersetzung des Mediums					
	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	v_0 in ccm
Ca („Kahlbaum")	0,70	5	0,0025	0,55	1	15,4	15,5	760,0	7,6
	1,00	3	0,0030	1,00	»	46,3	15,5	»	22,8
	1,50	2	0,0045	1,30	»	74,8	15,5	»	36,8
	—	—	—	1,60	1/2	51,2	15,3	»	25,4
Al („Kahlbaum")	0,80	5	0,0020	0,60	1	12,8	17,2	743,1	5,6
	1,50	3	0,0058	1,00	»	35,2	17,2	»	15,3
	2,00	5	0,0159	1,30	»	59,2	17,0	»	23,2
	»	2	0,0063	»	»	58,2	17,0	»	22,8
	—	—	—	1,40	»	65,0	17,5	»	27,7
	—	—	—	1,50	»	74,8	15,5	»	31,9
	—	—	—	1,60	»	80,0	17,0	»	36,8
	—	—	—	»	»	84,5	16,9	»	37,0
Mg („Kahlbaum")	0,90	5	0,0046	0,60	1	17,8	17,8	747,0	7,5
	1,10	5	0,0068	0,80	»	30,0	17,8	»	12,7
	1,35	3	0,0060	1,00	»	45,8	17,8	»	19,4
	»	1	0,0019	1,30	»	77,0	18,0	»	32,6
	1,65	2	0,0061	1,50	»	94,1	18,0	»	39,9
	—	—	—	»	»	93,3	17,8	»	39,5
Zn („Kahlbaum")	0,80	2	0,0057	0,68	1	11,8	15,1	762,3	5,9
	»	1	0,0030	0,80	»	17,6	15,1	»	8,8
	1,00	2	0,0082	1,00	»	26,6	15,1	»	13,3
	1,20	1	0,0056	1,30	»	42,0	15,1	»	21,1

Fortsetzung von Tabelle 44

Metall	Zerstäubung			Zersetzung des Mediums					
	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	v_0 in ccm
	1,40	1	0,0075	1,30	1	41,4	15,1	762,3	20,7
	1,60	1	0,0092	1,60	»	63,2	15,1	»	31,7
	1,80	1	0,0105	—	—	—	—	—	—
	»	1	0,0113	—	—	—	—	—	—
Sn („Kahlbaum")	0,60	2	0,0056	0,62	1	10,5	15,5	762,3	5,2
	0,80	1	0,0051	0,80	»	17,4	15,3	»	8,8
	1,00	1	0,0077	1,00	»	26,5	15,3	»	13,2
	1,20	1	0,0109	1,20	»	39,0	15,5	»	19,2
	1,40	1	0,0139	1,50	»	52,5	15,2	»	26,3
	1,60	1	0,0176	1,80	»	70,0	15,2	»	35,1
	1,80	1	0,0211	—	—	—	—	—	—
Pb („Kahlbaum")	0,80	1	0,0132	0,60	1	12,3	17,0	759,0	5,6
	0,90	1	0,0170	0,80	»	22,8	17,0	»	10,4
	1,00	1	0,0200	1,00	»	33,0	16,9	»	16,2
	1,10	1	0,0237	1,20	»	41,8	16,9	»	20,6
	1,20	1	0,0283	1,40	»	55,0	16,9	»	27,1
	1,40	1	0,0393	1,60	»	71,8	16,9	»	32,8
Tl („Kahlbaum")	0,50	1	0,0087	—	—	—	—	—	—
	1,00	1	0,0194	—	—	—	—	—	—
	1,40	1	0,0281	—	—	—	—	—	—
	2,00	1	0,0453	—	—	—	—	—	—

	0,80	1	0,0105	0,80	»	22,0	15,8	»	10,6
	1,00	1	0,0147	1,00	»	30,5	15 6	»	14,9
	1,20	1	0,0186	1,20	»	38,8	15,6	»	18,9
	1,40	1	0,0222	1,50	»	50,9	15,3	»	25,4
	1,50	1	0,0268	1,60	»	55,6	15,6	»	27,5
	—	—	—	»	»	55,2	15,6	»	26,8
Bi („Kahlbaum")	0,60	1	0,0092	0,60	1	11,2	16,8	758,0	5,2
	0,80	1	0,0144	0,80	»	19,3	16,6	»	9,1
	1,00	1	0,0201	1,00	»	29,5	16,6	»	13,9
	1,00	1	0,0186	1,20	»	40,3	16,4	»	19,1
	1,20	1	0,0252	1,40	»	52,4	16,2	»	24,9
	1,40	1	0,0301	1,50	»	63,8	16,8	»	31,4
	1,40	1	0,0297	1,60	»	79,5	16,6	»	37,5
	1,65	1	0,0370	»	»	78,2	16,2	»	37,1

Chrom („Kahlbaum" n. Moissan).
Entladung sehr unregelmäßig, bei i_{eff} = 1,2
m etwa 0,0019 g pro 5 Minuten.

Mangan („Kahlbaum" n. Moissan).
Entladung sehr unregelmäßig, Zerstäubung etwa wie bei Chrom

Molybdän („Kahlbaum" n. Moissan).
Bei i_{eff} = 1,7; m = 0,0045 pro 4 Minuten.

Tabelle 45

Metall	Zerstäubung			Zerstäubung des Mediums					
	I_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	I_{eff} in Ampère	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	v_0 in ccm
Fe (0,05 % C)	1,00	5	0,0013	0,73	1	17,3	15,5	760,0	8,5
	1,50	5	0,0032	0,90	»	27,8	15,5	»	13,7
	»	5	0,0023	1,20	»	49,3	15,3	»	25,4
	—	—	—	1,50	»	71,3	15,3	»	35,5
Co (käuflich)	1,00	5	0,0031	0,50	1	14,0	16,6	753,0	6,4
	1,70	2	0,0035	»	1	15,3	16,6	»	7,0
	—	—	—	0,80	1	29,4	16,6	»	13,5
	—	—	—	1,00	1	45,0	16,7	»	20,6
	—	—	—	1,10	1	55,2	16,6	»	25,4
	—	—	—	1,40	1/2	47,2	16,7	»	21,7
	—	—	—	1,50	1/2	53,0	16,7	»	24,3
	—	—	—	1,70	1/2	67,2	16,7	»	30,8
Ni („Kahlbaum")	0,73	3	0,0020	0,70	1	19,9	15,5	756,6	9,7
	0,90	3	0,0037	0,90	»	29,5	15,5	»	15,1
	1,20	2	0,0036	1,10	»	45,2	15,6	»	23,1
	1,50	2	0,0064	1,30	»	65,5	15,7	»	33,3
	»	»	0,0062	1,50	»	76,8	15,3	»	39,7
Cu (elektrolytisch)	1,00	5	0,0027	0,55	1	15,2	16,7	743,1	6,8
	1,50	5	0,0051	0,95	1	33,0	17,0	»	14,5
	2,00	5	0,0075	1,00	1	35,0	17,0	»	15,4
	[illegible]	[illegible]	0,0072	1,30	1	51,5	17,0	»	22,6
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,70	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	37,1

Metall	Zerstäubung			Zerstäubung des Mediums					
	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	v_0 in ccm
Ag (käufl. „reines	1,00	5	0,0030	0,67	1	13,1	15,5	760,0	6,4
Silber“)	1,50	5	0,0065	0,90	1,15	27,3	15,5	»	13,4
	»	5	0,0067	1,30	1	45,2	15,6	»	22,1
	—	—	—	1,45	1	60,1	15,6	»	29,4
Au (käufl. „reines	0,64	5	0,0052	0,50	1	11,9	16,0	753,0	5,6
Gold“)	1,00	2	0,0052	0,80	1	23,3	16,0	»	11,0
	1,50	2	0,0106	1,10	1	44,3	16,0	»	20,9
	2,00	2	0,0165	1,40	1/2	32,2	16,0	»	15,2
	»	2	0,0167	1,70	1/2	44,3	16,0	»	20,9
	1,00	4	0,0046	0,68	1	14,8	16,1	752,5	7,4
Pt (käufl. Platin)	1,30	2	0,0038	1,00	1	38,0	16,1	»	18,9
	1,50	2	0,0065	1,20	1	49,6	16,1	»	24,7
	1,60	2	0,0073	1,30	1	59,3	15,9	»	28,1
	1,75	2	0,0107	»	»	57,7	16,1	»	27,5
	—	—	—	»	»	58,3	16,1	»	27,4
	—	—	—	1,40	1	67,3	15,9	»	32,6
	—	—	—	1,50	1/2	43,9	15,8	»	20,9
	—	—	—	1,60	1/2	46,8	15,5	»	22,6

Dritte Messungsreihe

(Gleichstrom)

Bei Verwendung von Gleichstrom sind genaue quantitative Untersuchungen über die Zerstäubung nur schwer ausführbar. Beschränkt man sich jedoch auf kleine Stromstärken, so lassen sich unter Innehalten gewisser Vorsichtsmaßregeln derartige Versuche anstellen. Ich habe auch eine Reihe solcher Messungen ausgeführt, um einen zahlenmäßigen Vergleich zwischen dem Gleichstromlichtbogen und der oszillatorischen Entladung in bezug auf deren Verwendbarkeit zur Herstellung kolloider Lösungen zu erhalten.

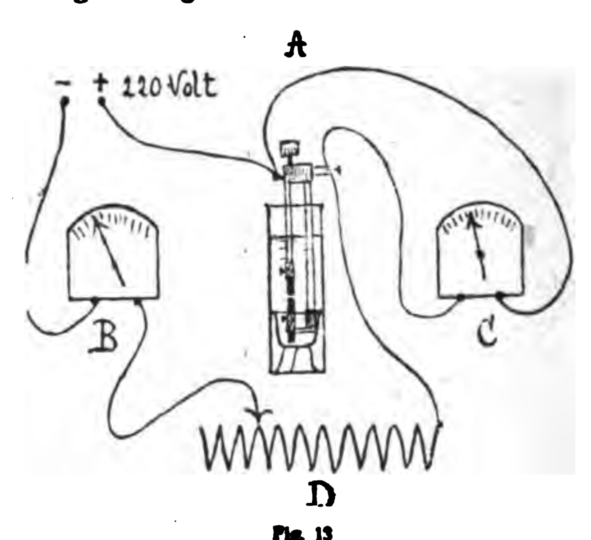


Fig. 13

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 13 zu ersehen.

A ist der Funkenmikrometer, B ein Präzisionsampèremeter (Siemens & Halske), C ein Präzisionsvoltmeter (Siemens & Halske) und D ein Regulierwiderstand. Der Strom wurde dem städtischen Netz (220 Volt) entnommen.

Der Gleichstrom zerstäubt im allgemeinen seine Elektroden nicht quantitativ bis zur kolloiden Zerteilung. Es wird vielmehr noch eine gewisse Menge Metallkügelchen verschiedener Größe produziert. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß der Einfluß dieses Vorgangs in Betracht gezogen werden. Im Zerstäubungsgefäße wurde deshalb eine Porzellanschale derart unter den Elektroden angebracht, daß die abgeschiedenen Metallkügelchen sich dort ansammelten und nachher gewogen werden konnten. Die Versuche wurden im übrigen ganz so wie bei den vorigen Messungen ausgeführt.

Tabelle 46 enthält die Resultate einiger Messungen mit Kadmiumelektroden und konst. Bogenlänge.

Es bedeuten:

V: die Elektrodenspannung,
m_k: den Gewichtsverlust der Kathode,
m_a: „ „ „ Anode,
m: die Masse des gebildeten Kolloids,

d. h. die gesamte Gewichtsabnahme der Elektroden, vermindert um das Gewicht der abgeschiedenen Metallkügelchen.

Tabelle 46

l = 0,05 mm; Medium: Aethyläther

i in Ampère	τ in Minuten	V in Volt	m_k in g	m_a in g	m in g
0,30	5	20	0,0174	—0,0077	0,0097
0,40	5	22	0,0241	—0,0113	0,0128
0,50	3	22	0,0154	—0,0052	0,0102
0,60	2	22	0,0111	—0,0017	0,0089
0,70	2	22	0,0048	0,0101	0,0134
0,80	2	25	0,0138	0,0121	0,0176
0,90	—	— Zerstäubung sehr unregelmäßig —			

Ferner wurden die Zersetzung des Mediums und die Zerstäubung in ihrer Abhängigkeit von der Bogenlänge untersucht.

Die Zerstäubungsbestimmungen sind infolge der obenerwähnten Fehlerquellen recht ungenau und sind nur angeführt worden, um eine Vorstellung von der Größenordnung beizubringen; die Beobachtungen über die Zersetzung des Mediums sind dagegen viel genauer. Medium war Aethyläther.

Tabelle 47

i = 1,00 Ampère; V = 25—30 Volt

Zerstäubung			Zersetzung des Mediums					
l in mm	τ in Minuten	m in g	l in mm	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	V_0 in ccm
0,01	1	0,0151	0,01	1	31,1	14,8	762,0	15,9
0,05	1	0,0138	0,05	1	36,2	14,8	„	18,5
0,10	1	0,0163	0,10	1	58,0	15,1	„	29,1
—	—	—	0,15	½	44,0	16,0	„	21,3

Die Resultate

Gehen wir nun zur Besprechung des obigen Beobachtungsmaterials über.

Die Messungen können zur Beantwortung folgender Fragen dienen:

1. der Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Kolloidbildung und Zersetzung des Mediums von den Versuchsbedingungen, besonders von der elektrischen Entladungsform (Optimum für die Kolloidbildung),

2. der Zerstäubbarkeit oder „kathodischen Härte" der verschiedenen Metalle,

3. der zersetzenden Wirkung der verschiedenen Metalle auf das Medium oder Dispersionsmittel.

Als unabhängige Veränderliche ist bei sämtlichen Versuchsreihen das Quadrat der effektiven Stromstärke benutzt. Die effektive Stromstärke wurde an Hitzdrahtampèremetern abgelesen. Nun sind bekanntlich die Angaben eines solchen Instruments bei gedämpften Schwingungen von vielen Faktoren abhängig, unter denen Entladungszahl, Wechselzahl und Dämpfung besonders wichtig sind[88]). Wechselzahl und Dämpfung konnten in jedem Falle bestimmt werden, worauf im folgenden entsprechende Rücksicht genommen wird, was hinsichtlich des Einflusses der Entladungszahl N viel schwieriger war. Sie ist von den Induktionskonstanten und der Energiezufuhr im Primärkreise fast ausschließlich abhängig. Bei meinen Versuchen wurde die effektive Stromstärke durch Aenderung des Widerstandes im Primärkreise reguliert, so daß N hier mit i_{eff} wächst. Da nun die Angaben von Hitzdrahtinstrumenten mit wachsendem N zu hoch ausfallen, so sind die höheren Werte von i_{eff} etwas zu vermindern, um mit den

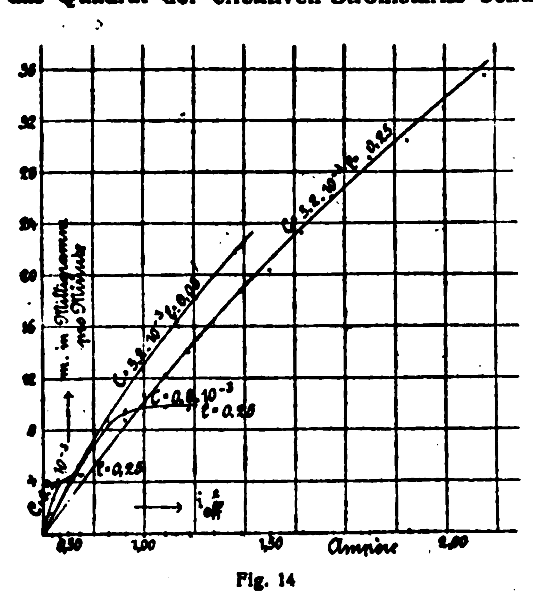


Fig. 14

[88]) Vgl. Zenneck, l. c.

übrigen direkt verglichen werden zu können. Dies erklärt zum Teil die in den Diagrammen auftretende stärkere Krümmung der Kurven bei hohen Stromstärken.

Die Kurven in Fig. 14 erläutern den Einfluß der Kapazität. Bei gleichen effektiven Stromstärken nimmt die Kolloidbildung mit steigender Kapazität ab. Die Form der Kurven ist dieselbe wie in der ersten Messungsreihe. Die aus den Hitzdrahtinstrumenten abgelesenen Stromstärkequadrate entsprechen bei den kleineren Kapazitäten, d. h. höheren Schwingungszahlen, kleineren Energiemengen. Eine diesbezügliche Korrektion würde die Differenzen zwischen den Zerstäubungskurven für die verschiedenen Kapazitäten nur erhöhen. Die Dämpfung ist fast konstant.

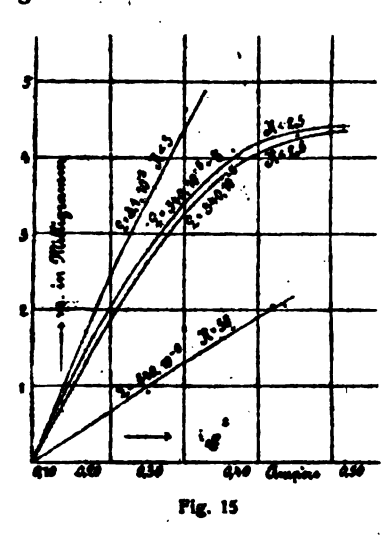


Fig. 15

Um zu sehen, ob die verschiedene Zerstäubung vielleicht mit der Schwingungszahl in naher Beziehung steht, wurde die Schwingungszahl durch passende Veränderung der Selbstinduktion unter Beibehalten der Kapazität C = 0,2 . 10^{-3} Mikrofarad bis zu 1,82 . 10^{6} herabgedrückt. In diesem Falle wurde jedoch keineswegs die Kurve C = 3,2 . 10^{-3} n = 1,82 . 10^{6}, sondern eine andere erhalten, die etwas (allerdings innerhalb der Fehlergrenze) oberhalb

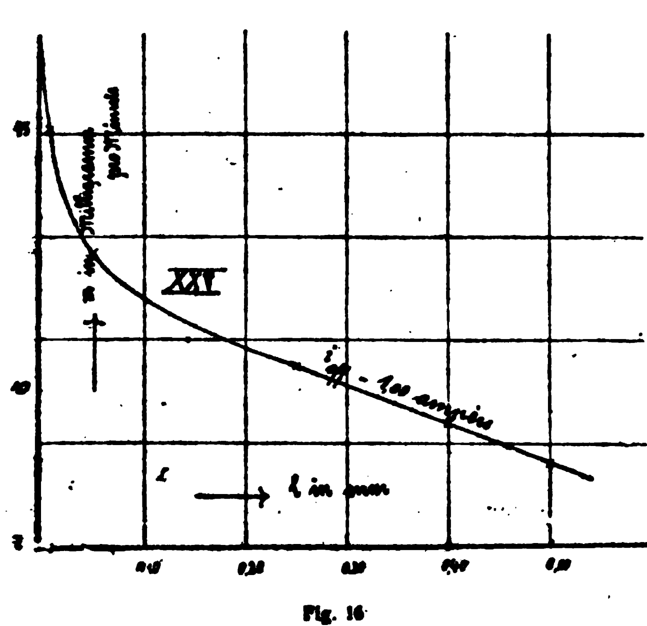


Fig. 16

Kurve L = 340 . 10^{-8} liegt (siehe Fig. 15). Die veränderte Zerstäubung kann also nicht ausschließlich von der veränderten Schwingungszahl herrühren. Es scheint vielmehr, daß die Selbstinduktion die Zerstäubung erhöht hat.

Um den Einfluß der Selbstinduktion weiter zu verfolgen, wurde eine Spule von 3,1 . 10^{-3} Henry eingeschaltet. Die Zerstäubung wird dadurch beträchtlich erhöht, wie aus Fig. 15 zu ersehen ist.

Man darf also schließen, daß die Kolloidbildung bei gleichen Stromstärken mit steigender Kapazität sich vermindert, mit steigender Selbstinduktion dagegen sich vermehrt.

Bei diesen Messungen ist die Dämpfung fast konstant und relativ niedrig gewesen. Einige Versuche mit intermittierenden Strömen ließen

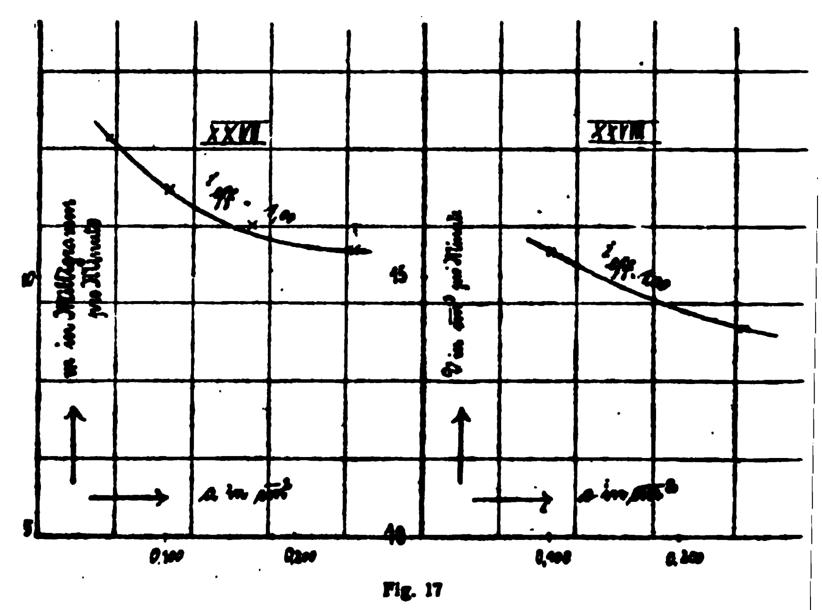


Fig. 17

vermuten, daß die Kolloidbildung mit zunehmender Dämpfung vermindert wird. Die untere Kurve in Fig. 15, die mit 50 Ω im Schwingungskreise (Δ = 1,78) erhalten wurde, zeigt, daß dies wirklich der Fall ist.

Die Zerstäubung ist ferner von der Funkenlänge, wie Fig. 15 und 16 zeigen, in hohem Grade abhängig, und zwar derart, daß sie mit abnehmender Funkenlänge rasch zunimmt. Dies ist, wie wir weiter unten sehen werden, für die Herstellung von kolloiden Lösungen von erheblicher Bedeutung. Auch die Größe der Elektrodenfläche übt einen merklichen, wenn auch nicht sehr großen Einfluß aus (Fig. 17).

Es ergibt sich ferner, daß der Verlauf der Zerstäubungskurven des Gleichstromlichtbogens innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen der oszillatorischen Entladung als übereinstimmend zu betrachten ist.

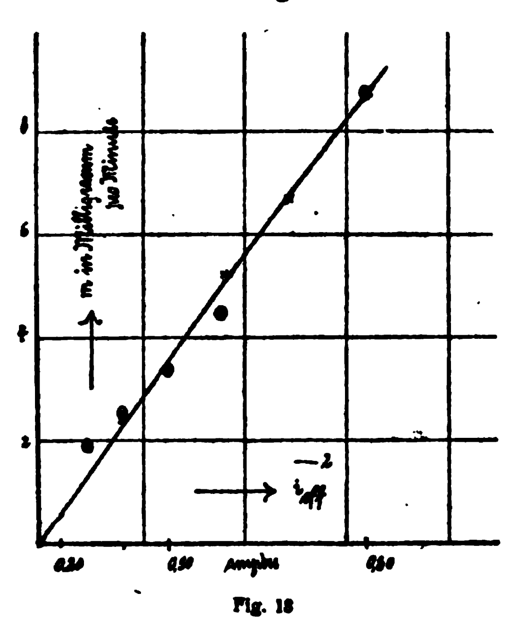


Fig. 18

Bei $C = 3{,}2 . 10^{-3}$ Mikrofarad, $L = 340 . 10^{-8}$ Henry, $\Delta = 0{,}5$, $l = 0{,}05$ mm fallen die beiden Kurven in der Tat zusammen (Fig. 18).

Das Medium; in dem die Zerstäubung verläuft, hat auf die Größe derselben nur geringen Einfluß. Tabelle 43 enthält einige Messungen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten. Andererseits ist bekanntlich der Sprung in der Zerstäubung zwischen Flüssigkeiten und Gasen (bei Normaldruck) außerordentlich groß (vgl. Tabelle 43 Luft — Isobutylalkohol).

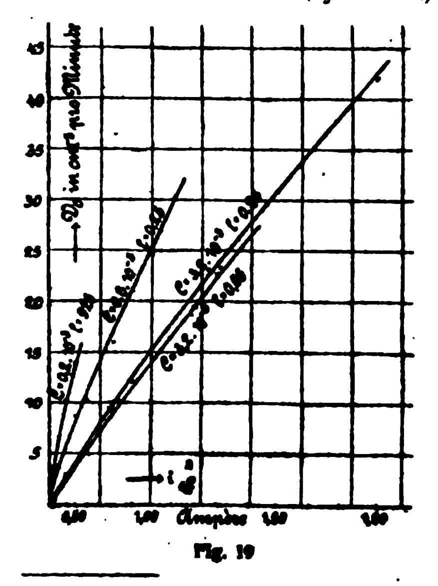


Fig. 19

Bei den Versuchen mit Gleichstrom konnte ferner das verschiedene Verhalten der Kathode und Anode beobachtet werden (Tabelle 46). Für kleinere Stromstärken nimmt das Gewicht der Kathode ab, das der Anode zu, was davon herrührt, daß die obenerwähnten Metallkügelchen von Kathode zu Anode transportiert werden und mit der Anode verschweißen. Die eigentliche Zerstäubung scheint an die Kathode gebunden zu sein[89]). Mit wachsender Stromstärke beginnt auch die Anode an Gewicht zu verlieren.

[89]) Vgl. Bredig, Anorganische Fermente.

Von ungleich größerer Bedeutung als die Absolutwerte der Zerstäubung ist für die Kolloidsynthese das Verhältnis zwischen Zerstäubung und Zersetzung des Dispersionsmittels. Durch Verlängerung der Zerstäubungszeit läßt sich ja immer die gewünschte Kolloidmasse gewinnen, die Hauptsache ist, daß das Medium — das „Lösungsmittel“ — dabei möglichst geringe Zersetzung erleidet.

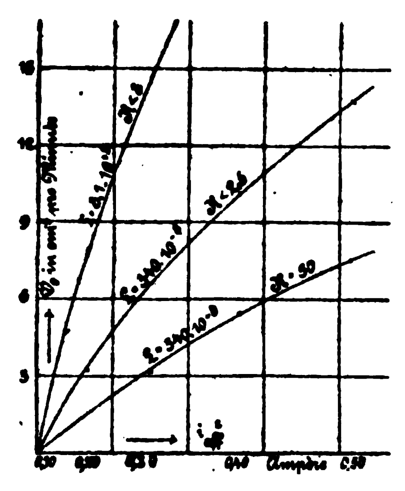


Fig. 20

Die Zersetzungsprodukte können in drei Klassen eingeteilt werden:

1. Kohlenstoff (kolloid „gelöst“. [20])
2. Flüssige Produkte (molekular gelöst)
3. Gase.

Für die Herstellung reiner kolloider Lösungen ist die Kohlenstoffabscheidung möglichst herabzudrücken. Da jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach die verschiedenen Zersetzungsprodukte, wenigstens bei demselben Metall, untereinander in konstanten Verhältnissen stehen, so kann auch das Volumen des gebildeten Gases als Maß für die Kohlenstoffabscheidung d. h. für die Reinheit der gebildeten kolloiden Lösung angesehen werden.

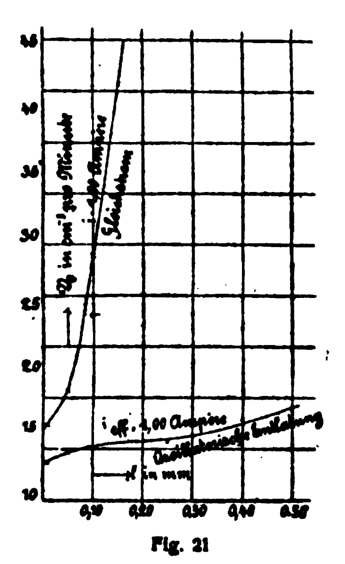


Fig. 21

Die Fig. 19, 20 und 21 enthalten die Zersetzungskurven für die oben besprochenen verschiedenen Versuchsbedingungen. Mit steigender Kapazität verkleinert sich die Zersetzung, mit Selbstinduktion und Dämpfung wächst sie. Der bei den Zerstäubungskurven auftretende asymptotische Verlauf für hohe Stromstärken findet sich hier nicht wieder. Die Zersetzung wächst vielmehr fast proportional dem Quadrat der effektiven Stromstärke. Die kleinen Abweichungen können aus

[20]) Vgl. Degen, Dissertation. Greifswald 1903

'eil durch den obenerwähnten Einfluß der Entladungszahl erklärt rerden.

Besonders interessant ist der Einfluß der Funkenlänge. Bei oszillaorischen Entladungen wächst die Zersetzung sehr langsam (Fig. 21 untere Kurve), bei Gleichstromlichtbogen dagegen außerordentlich rasch (Fig. 21 obere Kurve). Es scheint, daß eben hier die Hauptschwäche des Gleichstromlichtbogens hinsichtlich dessen Verwendbarkeit zur Herstellung kolloider Lösungen zu suchen ist. Bei der geringsten Vergrößerung der Bogenlänge steigt die Zersetzung um enorme Beträge, während bei der oszillatorischen Entladung die Funkenlänge bis zu 0,5 mm und noch höher gewählt werden kann, ohne laß die Zersetzung erheblich zunimmt.

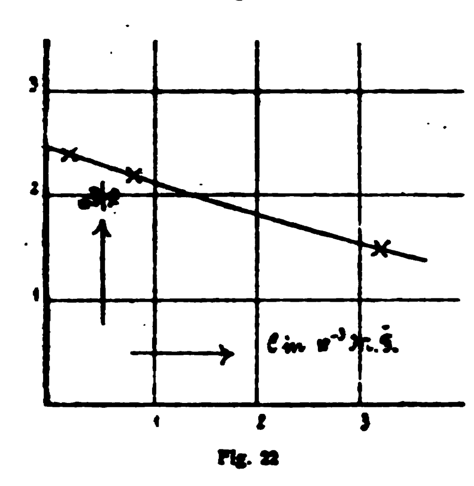


Fig. 22

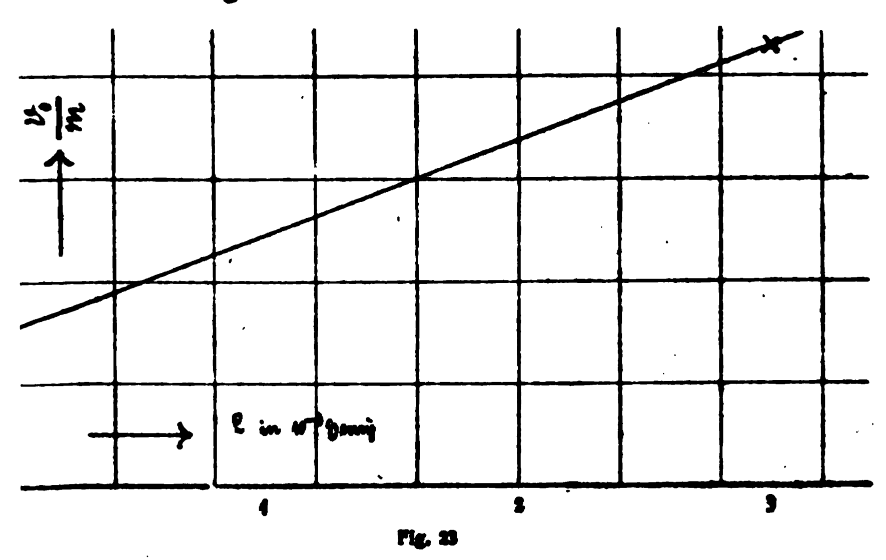


Fig. 23

Um das Resultat noch etwas übersichtlicher zu gestalten, kann nan den Begriff spezifische Zersetzung $= \frac{v_z}{m}$ einführen. Das Optimum ür die Herstellung einer kolloiden Lösung liegt dort, wo die spezifische Zersetzung möglichst klein ist.

Die Abhängigkeit der spezifischen Zersetzung, von Kapazität, Selbstinduktion und Dämpfung ist aus Fig. 22, 23 und 24 zu ersehen.

Es können also folgende empirische Regeln aufgestellt werden:

Die spezifische Zersetzung verkleinert sich mit steigender Kapazität, wächst mit steigender Selbstinduktion, steigender Dämpfung und steigender Funkenlänge. Sie ist unabhängig von der Größe der Elektrodenfläche (Fig. 17).

Die spezifische Zersetzung ist von der Entladungsform in hohem Grade abhängig. Sie ist am kleinsten bei der oszillatorischen Entladung (siehe Fig. 24, 25, 26).

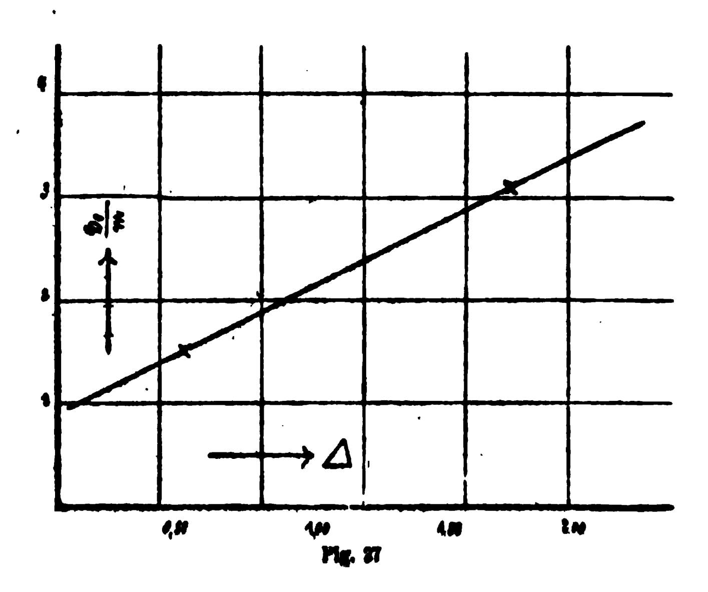


Fig. 27

In einigen der obigen Beobachtungsreihen sind schon Selbstinduktion, Ohm'scher Widerstand und Funkenlänge auf die kleinstmöglichen Beträge reduziert. Die Kapazität aber kann noch bedeutend erhöht werden.

Um den Einfluß einer vergrößerten Kapazität zu ermitteln, wurde eine Beobachtungsreihe mit verschiedenen größeren Kapazitäten ausgeführt. Es wurde dabei ein abgestufter Papierkondensator benutzt, dessen Kapazität durch Vergleich mit einem Carpentier'schen Kapazitätstalong bestimmt wurde.

Fig. 24

Photographische Aufnahme der elektrischen Kolloidsynthese bei Verwendung von Gleichstrom

(Bredig's Methode)

Dispersionsmittel = Aethyläther; Metall = Kadmium; i_{eff} = 2,00 Ampère; l = 0,25 mm; V = 25—30 Volt; Expositionsdauer = 0,04 Sek.; lin. Vergr. = 3

Flüssigkeitsoberfläche: in heftigem Sieden begriffen;
Gasentwickelung: stark;
Kolloidbildung: fast unmerklich.



Fig. 25

Photographische Aufnahme der elektrischen Kolloidsynthese bei Verwendung von oszillatorischen Entladungen und kleiner Kapazität

Dispersionsmittel = Aethyläther; Metall = Kadmium; i_{eff} = 2,00 Ampère; l = 0,25 mm; C = 1,6 . 10^{-3} Mikrofarad; L < 200 . 10^{-8} Henry; R < 2,5 Ω; Expositionsdauer = 0,04 Sek.; lin. Vergr. = 8

Flüssigkeitsoberfläche: ganz ruhig;
Gasentwickelung: klein;
Kolloidbildung: deutlich.



Fig. 26

Photographische Aufnahme der elektrischen Kolloidsynthese bei Verwendung von oszillatorischen Entladungen und großer Kapazität

(Svedberg's Methode)

Dispersionsmittel = Aethyläther; Metall = Kadmium; i_{eff} = 2,00 Ampère; l = 0,25 mm; C = 88,5 . 10^{-3} Mikrofarad; L < 200 . 10^{-8} Henry; R < 2,5 Ω; Expositionsdauer = 0,04 Sek.; lin. Vergr. = 3

Flüssigkeitsoberfläche: ganz ruhig;
Gasentwickelung: fast unmerklich;
Kolloidbildung: sehr stark.

Tabelle 48

L = Minimum etwa 100 . 10^{-8} Henry; R < 2,5 Ω; l = 0,05 mm

Zerstäubung. Cd.			
C in Mikrofarad	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	m in g
8,0 . 10^{-3}	1,00	2	0,0180
21,6 . 10^{-3}	1,70	2	0,0506
»	1,90	2	0,0688
43,6 . 10^{-3}	1,00	1	0,0120
»	1,00	1	0,0102
88,5 . 10^{-3}	1,00	1	0,0084
93,0 . 10^{-3}	1,00	1	0,0110

Tabelle 49

L = Minimum etwa 100 . 10^{-8} Henry; R < 2,5 Ω; l = 0,05 mm

Zersetzung des Mediums. Cd.						
C in Mikrofarad	i_{eff} in Ampère	τ in Minuten	v in ccm	t in C-Graden	B in mm Hg	v_0 in ccm
8 . 10^{-3}	1,00	1	14,3	16,1	760,1	6,8
»	»	1	14,4	16,1	760,1	6,8
»	2,00	1	20,3	16,5	755,0	9,4
21,6 . 10^{-3}	0,80	1	11,3	14,0	760,5	5,9
»	1,70	1	20,2	14,2	»	10,8
43,6 . 10^{-3}	0,75	2	7,5	13,9	760,5	4,0
88,5 . 10^{-3}	1,00	1	5,4	16,4	755,0	2,5
»	»	1	5,6	16,4	»	2,6
»	2,00	1	20,3	16,5	»	9,4
»	»	1	19,2	16,5	»	8,9
93,0 . 10^{-3}	0,80	1	3,2	13,8	760,5	1,7

Die entsprechenden Kurvendiagramme sind in Fig. 28, 29 und 30 wiedergegeben. Aus Fig. 30 ist besonders deutlich zu ersehen, wie die spezifische Zersetzung mit steigender Kapazität rasch abnimmt.

Mit diesen Untersuchungen war die Frage von den günstigsten Versuchsbedingungen und dem Optimum der elektrischen Kolloidsynthese erschöpfend beantwortet, und es erübrigte nur, die absolute Reinheit, d. h. den absoluten Kohlenstoffgehalt der auf diesem Wege dargestellten kolloiden Lösungen zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Analysen ausgeführt. Die Bestimmungsmethode war folgende. Unter möglichst großer Konstanz hinsichtlich der Stromverhältnisse, Funkenlänge usw. — was infolge der hier erforderlichen sehr langen Zerstäubungszeiten nicht immer ganz leicht war — wurden größere Quantitäten kolloider Lösungen einiger typischer Metalle bei den wichtigsten Entladungsformen in Aethyläther hergestellt. Das Dispersionsmittel wurde auf dem Wasserdampfbade abdestilliert, der Rückstand mit Aether gewaschen und im Trockenschrank bei 200° C getrocknet. Von den so erhaltenen Substanzen wurden je zwei Teile gleichzeitig abgewogen. Im ersten bestimmte man nach Art der gewöhnlichen Elementaranalyse organischer Substanzen den Kohlenstoffgehalt, im zweiten wurde der Metallgehalt ermittelt. Dies geschah im allgemeinen durch Ueberführung in Oxyd; nur bei Gold konnte das Metall als solches gewogen werden.

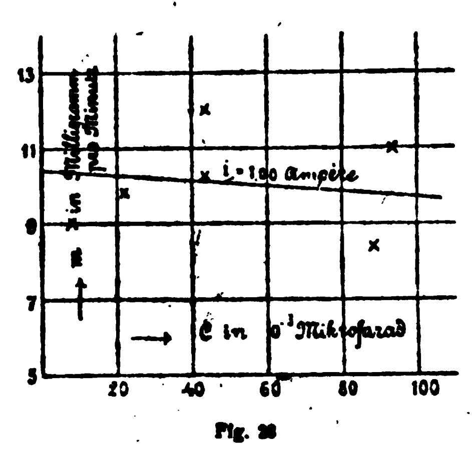


Fig. 28

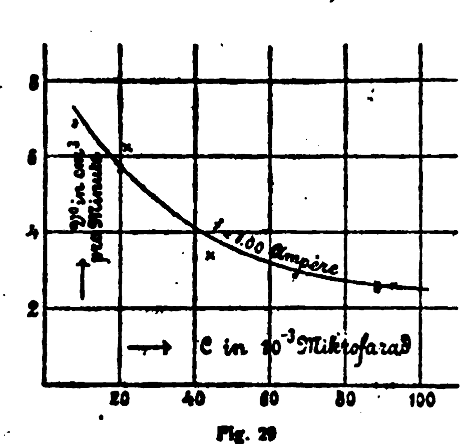


Fig. 29

1. Wismut: $C = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad
$L = 340 \cdot 10^{-8}$ Henry
$R < 2{,}5\ \Omega$
$i = 2$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm

1,0702 g Substanz gaben 0,0938 g CO_2
0,6252 g Substanz gaben 0,6330 g Bi_2O_3

also Kohlenstoffgehalt (auf Gesamtmasse von Metall und Kohlenstoff berechnet) = 2,57 Proz.

2. Kadmium: $C = 3{,}2 . 10^{-3}$ Mikrofarad
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry
$R < 2{,}5\ \Omega$
$i = 2$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm
1,4274 g Substanz gaben 0,1596 g CO_2
0,4261 g Substanz gaben 0,4349 g CdO
so Kohlenstoffgehalt = 3,3 Proz.

3. Kadmium: Konstanten wie bei 2
2,3100 g Substanz gaben 0,1804 g CO_2
1,0144 g Substanz gaben 1,0694 g CdO
so Kohlenstoffgehalt = 2,26 Proz.

4. Kadmium: $C = 3{,}2 . 10^{-3}$ Mikrofarad
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry
$R < 0{,}7\ \Omega$
$i = 0{,}7$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm
0,9300 g Substanz gaben 0,0992 g CO_2
0,3310 g Substanz gaben 0,3390 g CdO
lso Kohlenstoffgehalt = 2,86 Proz.

5. Kadmium: $C = 0{,}8 . 10^{-3}$ Mikrofarad
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry
$R < 2{,}5\ \Omega$
$i = 1$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm
1,8845 g Substanz gaben 0,3008 g CO_2
0,8452 g Substanz gaben 0,8444 g CdO
lso Kohlenstoffgehalt = 4,74 Proz.

6. Kadmium: Gleichstrom
$V = 25 - 30$ Volt
$i = 2$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm
0,6939 g Substanz gaben 0,3652 g CO_2
0,6858 g Substanz gaben 0,6361 g CdO
lso Kohlenstoffgehalt 15,0 Proz.

7. Gold: $C = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad
$L = 340 \cdot 10^{-8}$ Henry
$R < 2{,}5\ \Omega$
$i = 2$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm
1,8095 g Substanz gaben 0,3668 g CO_2
0,0811 g H_2O

also Kohlenstoffgehalt = 5,53 Proz.
Wasserstoffgehalt = 0,25 Proz.

8. Aluminium: $C = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mikrofarad
$L = 340 \cdot 10^{-8}$ Henry
$R < 2{,}5\ \Omega$
$i = 2$ Ampère
$l = 0{,}25$ mm
0,8163 g Substanz gaben 0,2498 g CO_2
0,2261 g Substanz gaben 0,1888 g Al_2O_3

also Kohlenstoffgehalt = 15,35 Proz.

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Werte des Kohlenstoffgehalts nebst den entsprechenden spezifischen Zersetzungen und die aus einer experimentellen Zahl durch Proportionierung berechneten Werte des Kohlenstoffgehalts verzeichnet. Daraus ist zu ersehen, daß bei ein und demselben Metalle (Kadmium) Proportionalität zwischen spez. Zersetzung und Kohlenstoffgehalt annähernd stattfindet, daß unter verschiedenen Metallen dagegen die Kohlenstoffabscheidung viel langsamer als die spez. Zersetzung zunimmt — ein Umstand, der für die allgemeine Verwendbarkeit der elektrischen Kolloidsynthese von großer Bedeutung ist.

Tabelle 50

Nummer der Analyse	Metall	v_e/m	Kohlenstoffgehalt Proz.	
			gefunden	berechnet
1	Bi	0,84	2,57	1,9
2	Cd	1,46	3,30	—
3	Cd	1,46	2,26	3,3
4	Cd	1,45	2,86	3,28
5	Cd	2,39	4,74	5,85
6	Cd	—	15,00	—
7	Au	6,65	5,53	15,03
8	Al	16,55	15,85	37,41

Bei Gold wurde (siehe 7) auch der Wasserstoffgehalt bestimmt, um zu sehen, ob die Verunreinigung „Kohlenstoff" elementar oder in Form irgend einer organischen Verbindung in diesen kolloiden Lösungen vorkommt. Die gefundene geringe Menge 0,25 Proz. (auf 5,53 Proz.) zeigt, daß es sich kaum um eine Verbindung handeln kann. Sie ist nur den unvermeidlichen Feuchtigkeitsspuren zuzuschreiben.

Mit Hilfe des gefundenen Gehalts an Kohlenstoff können die entsprechenden Werte auch für diejenigen Sole, die bei Benutzung größerer Kapazitäten bereitet werden, d. h. für kolloide Lösungen höherer Reinheit annähernd berechnet werden.

Dank einer Untersuchung von Degen[91]) sind solche Zahlen auch für die nach Bredig's Methode, d. h. durch Zerstäubung mit Gleichstromlichtbogen erzeugten Alkosole des Magnesiums und des Platins bekannt. In Tabelle 51 habe ich diese von Degen und mir gefundenen Werte zusammengestellt. Sie zeigen in schlagender Weise die unvergleichliche Ueberlegenheit der oszillatorischen Entladung vor derjenigen des Gleichstromlichtbogens.

Tabelle 51

Metall	Kohlenstoffgehalt Proz.	
	Oszillatorische Entladung $C = 90 . 10^{-3}$ M. f.	Gleichstrom
Bi	0,25	—
Cd	0,33	15
Mg	1,4	61,7
Pt	1,2	72,8
Al	1,6	—

Unter Verwendung von oszillatorischen Entladungen und einer Kapazität von

etwa 0,1 Mikrofarad

ist also der Kohlenstoffgehalt der kolloiden Lösung eines „kathodisch weichen" Metalls

etwa 0,2 Proz.

der Kohlenstoffgehalt der kolloiden Lösung eines „kathodisch harten" Metalls

etwa 2 Proz.

---

[91]) Beiträge z. Kenntnis kolloider Metallösungen, Dissertation. Greifswald 1908

Durch Steigerung der Kapazität läßt sich der Kohlenstoffgehalt aller Wahrscheinlichkeit nach noch erheblich herabdrücken.

Die elektrische Kolloidsynthese führt also bei Benutzung oszillatorischer Entladungen und hinreichend großer Kapazitäten, minimaler Selbstinduktion, minimalen Ohm'schen Widerstandes und minimaler Funkenlänge tatsächlich zu praktisch kohlenstofffreien kolloiden Lösungen eines beliebigen Metalls.

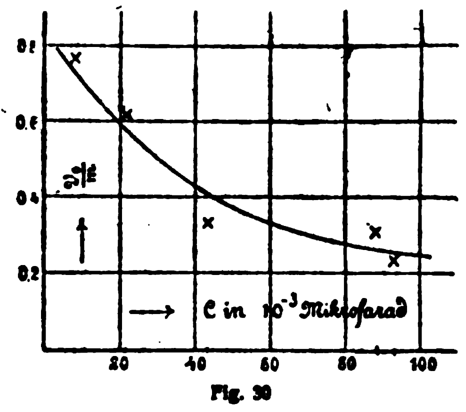


Fig. 30

Für eine theoretische Behandlung dieser Fragen scheint mir die Zeit noch nicht gekommen zu sein. Es werden noch viele rein physikalische Untersuchungen über die bisher sehr wenig studierten Entladungen in Flüssigkeiten erforderlich sein, ehe wir die Erscheinungen überblicken können. Ich will hier nur auf einen Gesichtspunkt aufmerksam machen, der wenigstens vorläufig zum besseren Verständnis der Verhältnisse beitragen kann.

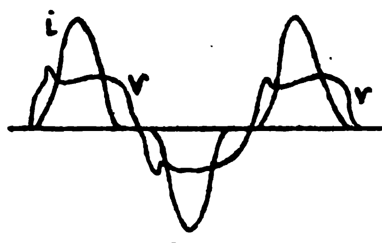


Fig. 31

Der Zustand im Wechselstromlichtbogen ist bekanntlich abwechselnd stabil und labil. Während des labilen Zustandes ist die Stromstärke praktisch gleich Null und der Bogen folglich erloschen (Fig. 31)[92].

Durch Einführung von Selbstinduktion in die Leitung wird nach Granqvist[93]) die Zeit des labilen Zustandes immer kleiner, so daß bei großer Selbstinduktion die Stromkurve eine fast sinusoidale Form annimmt (Fig. 32).

Für Wechselströme hoher Frequenz findet Granqvist[94]), daß für Entladungskreise mit hinreichend großer Funkenstrecke die Stromkurve sich aus einzelnen Teilen zusammensetzt, die voneinander durch Bezirke getrennt sind, wo die Stromstärke null und der Bogen erloschen ist (Fig. 33).

[92]) Blondel, C. r. de l'Acad. des sciences 127, 1016 (1898)

[93]) Granqvist, Ueber die Bedeutung des Wärmeleitungsvermögens bei dem elektrischen Lichtbogen. Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III, S. 45 (1903)

[94]) Granqvist, Bihang till Kungl. Svenska Vet.-Ak. Handl. 28, Af. 1, Nr. 9 (1901)

Es ist einleuchtend, daß die Abkühlung der Elektroden bei abwechselnd stabilen und labilen Zuständen viel vollständiger wird, und es ist ja wahrscheinlich, daß die spezifische Zersetzung des Mediums dann bedeutend kleiner wird. Mit steigender Funkenlänge wird zwar der labile Zustand verlängert, was eine verminderte Zersetzung zur Folge haben sollte, aber die dadurch vergrößerte Berührungsfläche zwischen Bogen und Flüssigkeit wirkt auf die Zersetzung in entgegengesetzter Richtung ein. Ein Umstand, der noch dafür spricht, daß es wirklich die Abkühlung während des labilen Zustandes ist, die das Medium vor allzugroßer Zersetzung schützt, liegt in der enormen Steigerung der Zersetzung mit steigender Bogenlänge bei dem Gleichstromlichtbogen (Fig. 21 u. 24).

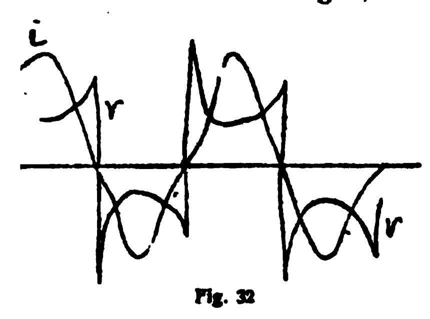


Fig. 32

Dies scheint mir als eine recht plausible Erklärung für die großen Vorteile, welche die oszillatorische Entladung für die Herstellung

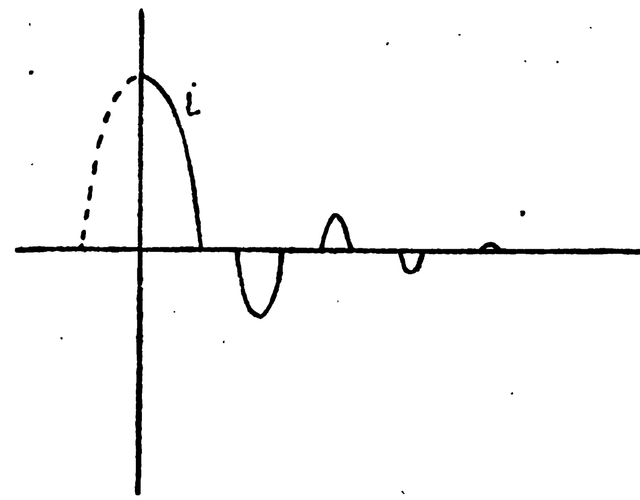


Fig. 33

kolloider Lösungen bietet. Ströme von niederer Frequenz sind nicht anwendbar, weil in diesem Falle ein Lichtbogen zwischen Metallen wegen des großen Wärmeleitungsvermögens der Elektroden überhaupt nicht erzeugt werden kann[95].

---

[95]) Granqvist, l. c. S. 40

Man darf also die Behauptung aussprechen, daß von allen in Betracht kommenden Entladungsformen die oszillatorische die weitaus größten Vorteile für die fraglichen Zwecke bietet, und zwar unter Innehalten folgender Vorsichtsmaßregeln, die das Optimum definieren:

Kapazität: möglichst groß.
Selbstinduktion: möglichst klein.
Ohm'scher Widerstand: möglichst klein.
Funkenlänge: möglichst klein.

* * *

Bezüglich der „kathodischen Härte" oder der Zerstäubbarkeit der Metalle (Fig. 34 und 35) habe ich keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten auffinden können. Die Reihenfolge der Metalle stimmt weder mit dem Crookes'schen Schema[96]) für die Kathodenzerstäubung im Vakuum, noch mit demjenigen von Granqvist[97]) und Holborn und Austin[98]) überein. Es scheint mir, daß man es hier mit einer Erscheinung zu tun hat, die von vielen Faktoren abhängig ist. Folgende einzelne Regelmäßigkeiten verdienen jedoch erwähnt zu werden:

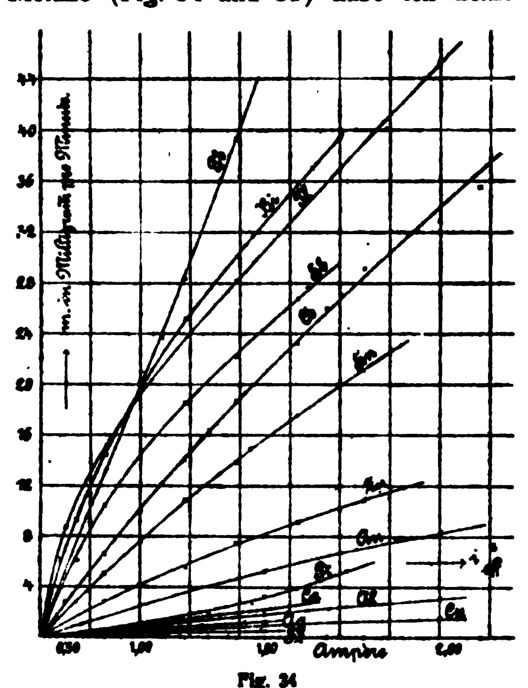


Fig. 34

1. In den Vertikalreihen des periodischen Systems steigt die Zerstäubung mit steigendem Atomgewicht, und zwar viel rascher als das letztere, z. B. Kupfer, Silber, Gold; Magnesium, Zink, Kadmium; Aluminium, Tallium; Antimon, Wismut; Nickel, Platin.

---

[96]) Proc. Roy. Soc. 50, 88 (1891)

[97]) Granqvist, Öfvers. af Kungl. Svenska Vet.-Akad. Förh. Nr. 10 (1897); Nr. 10, S. 709 (1898)

[98]) Holborn u. Austin, Wissensch. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanst. 4 101; vgl. auch Kohlschütter u. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 365 (1907)

2. Bei nahe verwandten Metallen ist die Zerstäubung annähernd gleich groß, z. B. bei Molybdän, Chrom, Mangan, Eisen.

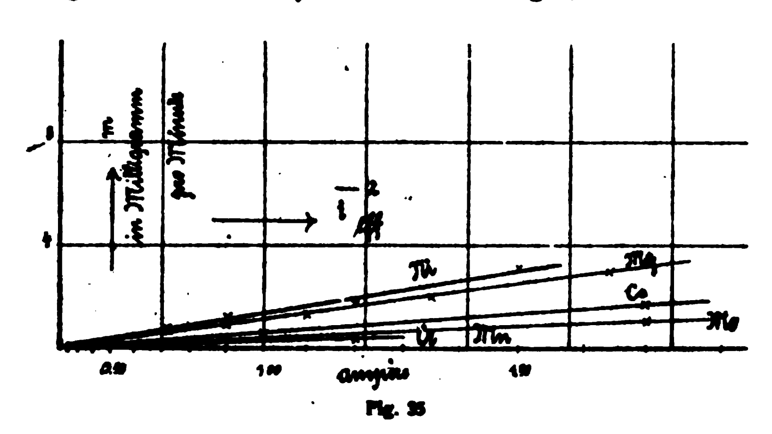


Fig. 35

Die Zersetzung des Mediums ist von der Natur des Elektrodenmetalls abhängig. Auch hier lassen sich gegenwärtig nur einzelne Regelmäßigkeiten erkennen. So ist die Zersetzung bei den extrem positiven Metallen, wie Kalzium und Magnesium, bedeutend größer als bei den negativen, so auch bei

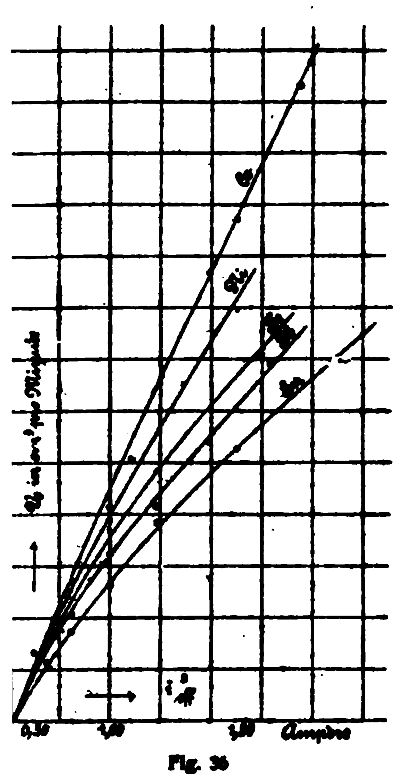


Fig. 36

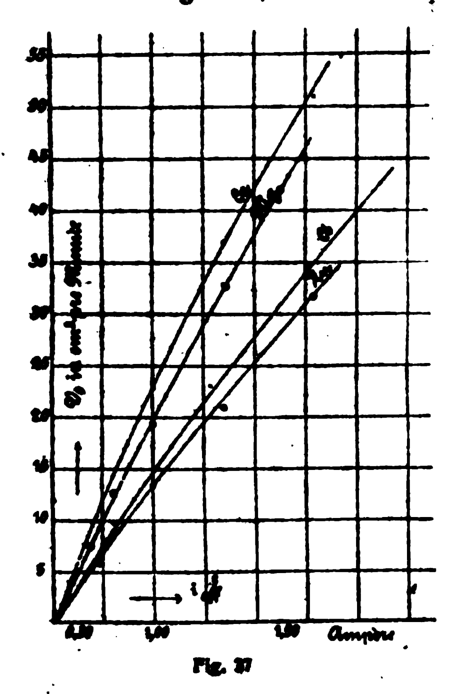


Fig. 37

solchen, die als starke Katalysatoren bekannt sind: Kobalt, Nickel und Platin. Antimon, Wismut und Zinn wirken am geringsten auf das Medium. Die gefundenen Zersetzungskurven werden besonders für spätere Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte organischer Flüssigkeiten unter dem Einflusse elektrischer Entladungen von Nutzen sein.

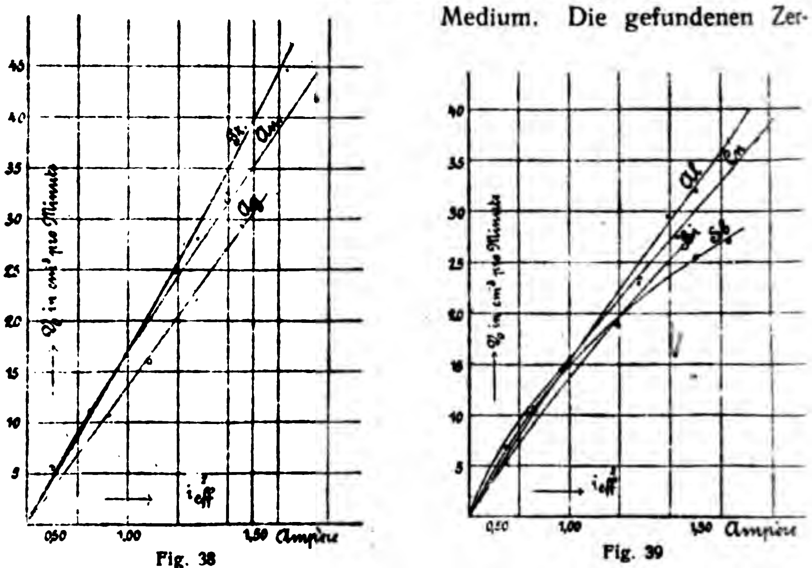


Fig. 38 Fig. 39

* * *

Bei den obigen Untersuchungen hatte ich für die Erzeugung des zur Metallzerstäubung dienenden elektrischen Funkens in der ersten und zweiten Messungsreihe Koppelungen verwendet, die in elektrodynamischer Hinsicht nicht ganz gleich waren, indem in der ersten

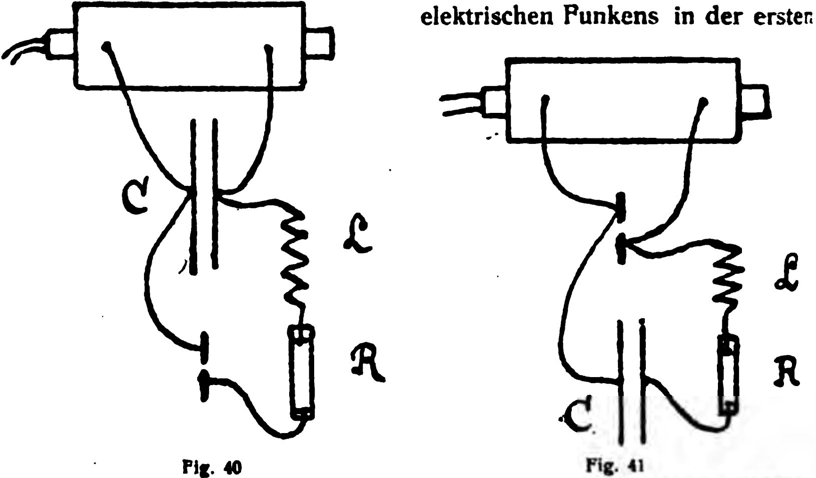


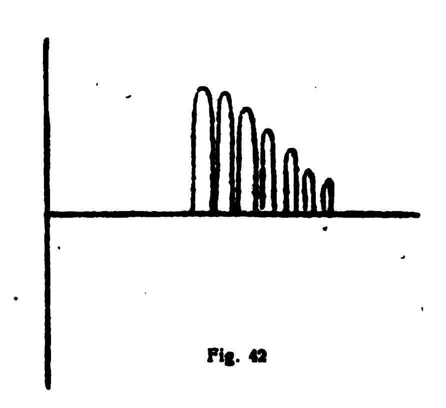
Fig. 40 Fig. 41

die Zuleitungsdrähte des Induktoriums an die Kapazität (Fig. 40), in der zweiten an die Funkenstrecke (Fig. 41) angelegt waren.

Diese beiden Koppelungen können Verschiedenheiten in der Stromkurve bedingen, was auch für die Kolloidsynthese vielleicht einen Unterschied mit sich bringen könnte.

Frühere Forscher[99]) haben nämlich beobachtet, daß im ersteren Falle eine Art intermittierender Entladung mit einer Stromkurve von dem Aussehen, wie es Fig. 42 zeigt, beobachtet werden kann.

Um einen Vergleich zwischen diesen beiden Koppelungen zu ermöglichen, habe ich folgende Versuche angestellt.


Fig. 42

Es wurde die Zerstäubung der Elektroden und die Zersetzung des Mediums in der angegebenen Weise unter verschiedenen Bedingungen im Entladungskreise bei den zwei obenbeschriebenen Koppelungen bestimmt. Das Resultat ist in Tabelle 52 verzeichnet. Mit „Koppelung 1" ist die in Fig. 40 skizzierte Schaltung bezeichnet, mit „Koppelung 2" diejenige von Fig. 41. Die übrigen Buchstaben haben die von mir früher benutzte Bedeutung.

Aus den Bestimmungen der Tabelle 52 ist zu ersehen, daß die Zerstäubung der Elektroden und die Zersetzung des Mediums innerhalb der Fehlergrenzen für die Koppelung 1 und 2 gleich sind. Nur bei extrem hoher Selbstinduktion und Ohm'schem Widerstand, d. h. bei den für die Kolloidsynthese ungünstigsten Versuchsbedingungen, ist eine kleine Verschiedenheit nicht ausgeschlossen. Das Optimum der Kolloidbildung scheint also bei gegebenem Unterbrecher und Induktorium ausschließlich von den Konstanten des Entladungskreises und nicht durch die Anlegeweise der Zuleitungsdrähte der Stromquelle beeinflußt zu werden.

Auch wurden einige vergleichende Versuche mit Wehnelt-Unterbrecher unter Verwendung von dem gleichen Induktorium ausgeführt (Tab. 53).

Ein Vergleich mit Tabelle 39 und 40 zeigt, daß die Verhältnisse wesentlich dieselben sind, mag man Quecksilberstrahlunterbrecher oder Wehnelt-Unterbrecher benutzen. Zwar fiel die spez. Zersetzung unter Benutzung des Wehnelt-Unterbrechers etwas niedriger aus, dieser Vorteil

[99]) Z. B. G. Granqvist, Bihang t. K. Svenska Vetenska-Akad. Handl. Bd. 26. Afr. I. Nr. 9, S. 38 (1901). Vgl. auch W. König, Ann. d. Physik (3) 67, 535 (1899)

wurde aber dadurch kompensiert, daß es — wenigstens bei meinen Versuchsbedingungen — hier nicht gelang, so große Kapazitäten zu benutzen wie unter Verwendung von Quecksilberstrahlunterbrecher.

Tabelle 52

Metall = Kadmium; Medium = Aethyläther; l = 0,25 ± 0,02 mm

Koppelung	C in 10^{-3} M. f.	L in Henry	R in Ohm	i_{eff} in Amp.	Zerstäubung		Zersetzung des Mediums			
					τ in Min.	m in g	τ in Min.	v in ccm	t in C-Grd.	B in mm Hg
2	3,2	340.10^{-8}	<2,5	1,00	2	0,0186	—	—	—	—
2	»	»	»	»	»	0,0184	—	—	—	—
1	»	»	»	»	»	0,0190	—	—	—	—
2	»	»	»	»	»	0,0192	—	—	—	—
1	»	»	»	»	»	0,0204	—	—	—	—
2	»	»	»	»	»	0,0194	—	—	—	—
2	»	»	»	»	»	0,0207	—	—	—	—
2	»	$3,1.10^{-3}$	<3,0	0,35	5	0,0214	1	45,9	16,4	770,1
2	»	»	»	»	»	0,0180	»	43,8	16,3	»
2	»	»	»	»	»	0,0208	—	—	—	—
1	»	»	»	»	»	0,0185	1	45,8	16,4	770,1
1	»	»	»	»	»	0,0187	»	42,4	16,3	»
1	»	etwa 2	1300	0,20	»	0,0034	»	27,3	16,2	»
2	»	»	»	»	»	0,0042	»	27,0	16,3	»
1	»	»	»	»	»	0,0040	»	26,8	»	»
2	»	»	»	»	»	0,0041	»	27,2	15,5	»
1	»	»	»	»	—	—	»	27,6	16,3	»
2	»	»	»	»	—	—	»	30,6	16,2	»
2	0,8	»	»	»	5	0,0037	»	38,8	15,0	774,5
1	»	»	»	0,18	»	0,0045	»	33,8	»	»
1	»	»	»	0,18	»	0,0041	»	32,6	15,1	»
2	»	»	»	0,20	»	0,0047	»	32,4	15,2	»
2	»	»	»	0,20	—	—	»	33,2	»	»

Tabelle 53

Metall = Kadmium; Medium = Aethyläther; C = $3,2.10^{-3}$ M. f.; L = 340.10^{-8} Henry; R < 2,5 Ω; l = 0,02 ± 0,05 mm

Spannung des Primär-Stromes in Volt	Zerstäubung			Zersetzung des Mediums					
	i_{eff} in Amp.	τ in Min.	m in g	i_{eff} in Amp.	τ in Min.	v in cm³	t in C-Grd.	B in mm Hg	v_0 in ccm
220	1,10	1	0,0142	1,20	1	35,0	15,6	774,5	17,7
»	1,15	»	0,0149	1,10	»	29,4	»	»	14,9
75	1,10	»	0,0188	»	»	34,6	»	»	17,5
»	1,25	»	0,0193	1,05	»	33,0	»	»	16,7

Ferner erschien es mir wünschenswert, Versuche anzustellen, um, wenn möglich, auch hinsichtlich der elektrodynamischen Verhältnisse der Entladungen bei der elektrischen Kolloidsynthese bessere Auskunft zu erhalten.

Die Stromstärke in dem Entladungskreise, wo die Kolloidbildung stattfindet, kann in folgender Form geschrieben werden:

$$i = e^{-\alpha t} A \sin n_1 t + e^{-\beta t} B \sin n_2 t + e^{-\gamma t} C \sin n_3 t$$

wo der erste Term auf der rechten Seite von dem Einfluß des Primärkreises des Induktoriums, der zweite von demjenigen des Sekundärkreises herrührt und der dritte von der Beschaffenheit des eigentlichen Entladungskreises bedingt wird. Da der Einfluß des Primärkreises bei meiner Versuchsanordnung nicht sehr groß war, so können wir diesen hier außer acht lassen und folglich den ersten Term der Formel streichen. Der vom Sekundärkreis herrührende Term repräsentiert eine langsame stark gedämpfte Schwingung, die im Momente der Funkenbildung in eine Exponentialkurve übergeht, was darauf beruht, daß die Ueberbrückung der Funkenstrecke auf den Sekundärkreis wie die Einführung einer unendlich großen Kapazität wirkt. Unsere Formel nimmt dann die Gestalt $i = e^{-\beta t} B + e^{-\gamma t} C \sin n_3 t$ an.

Man hat also im allgemeinen nicht eine Stromkurve von reinem oszillatorischen Aussehen zu erwarten, sondern eine Exponentialkurve mit überlagerten Oszillationen, deren untere Spitzen je nach der Größe der Amplituden die Abszissenachse nicht erreichen oder überschreiten können.

Es wurde jetzt versucht, die Entladungen mit Hilfe des Braun'schen Rohres zu studieren.

Dabei stieß ich jedoch auf nicht unbedeutende Schwierigkeiten, die den Wert der erhaltenen Resultate recht fraglich machen. Eine Hauptschwierigkeit liegt darin, daß bei der elektrischen Kolloidsynthese Selbstinduktion und Ohm'scher Widerstand im Schwingungskreise sehr gering gehalten werden müssen. Um aber beim Studium der Stromkurven während der Entladungen eine deutliche Ablenkung des Kathodenstrahlbündels des Braun'schen Rohres zu erhalten, ist entweder die Einschaltung einer größeren Selbstinduktion oder eines Ohm'schen Widerstandes nötig. Bei kleiner Selbstinduktion und Ohm'schem Widerstand ist man deshalb auf eine Untersuchung der mit den Stromkurven nicht identischen Spannungskurven beschränkt. Eine andere Schwierigkeit ist die, daß die Entladungen unter Verwendung von Flüssigkeitsunterbrechern recht unregelmäßig ausfallen, während andererseits die

bei quantitativen Untersuchungen von Strom- und Spannungskurven üblichen Unterbrecher mit Schleifkontakten (in Luft) nur bei sehr kleinen Stromstärken verwendet werden können. Die mit solchen Unterbrechern erhaltenen Stromkurven dürfen auch nicht ohne weiteres mit denjenigen von Flüssigkeitsunterbrechern als identisch angesehen werden.

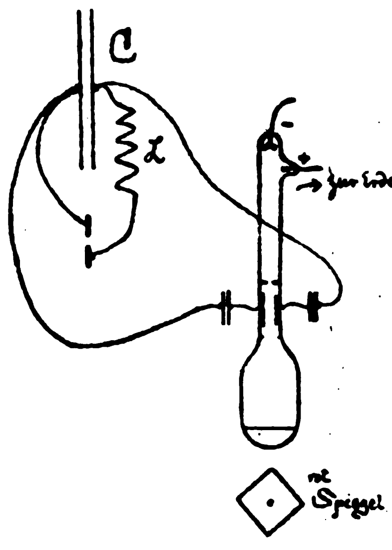


Fig. 43

Die von mir benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 43 schematisch wiedergegeben.

Das Braun'sche Rohr, das mit einer zwanzigplattigen Töpler'schen Influenzmaschine gespeist wurde, war mit Hülfe zweier zwischengeschalteter kleinen Kapazitäten an die Belegungen des Kondensators C angeschlossen, und die Zuleitungsdrähte des Induktoriums konnten nach Belieben an die Kapazität oder an die Funkenstrecke angelegt werden.

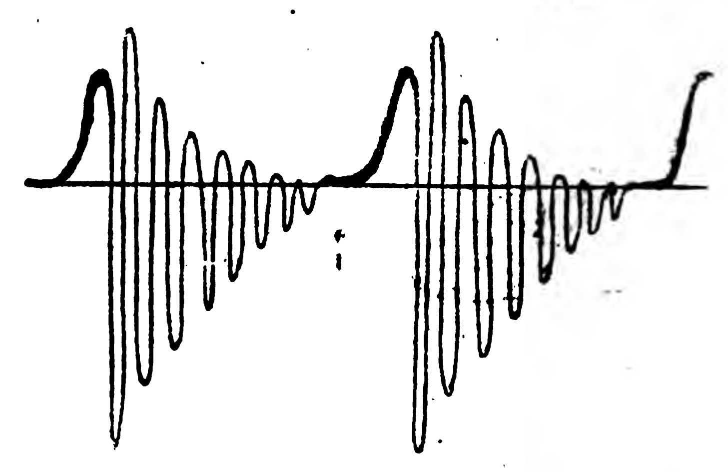


Fig. 44
Funkenlänge klein. Selbstinduktion klein

Als Elektroden dienten Kadmiumstäbe von 5,6 mm Diameter. Medium war Aethyläther, Unterbrecher der von mir früher benutzte Quecksilberstrahlunterbrecher.

Die erhaltenen Spannungskurven in der Form, wie sie im rotierenden Spiegel beobachtet wurden, sind in Fig. 44—49 gezeichnet.

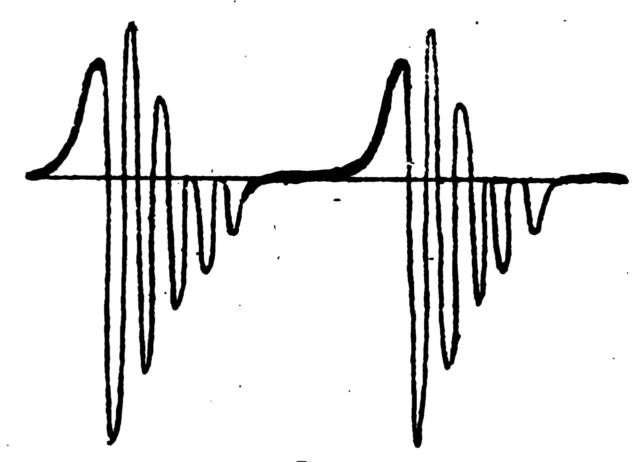


Fig. 45
Funkenlänge groß. Selbstinduktion groß

In gleicher Richtung wie eine Verkleinerung der Funkenlänge wirkte eine Vergrößerung der Kapazität.

Die intermittierenden Spannungskurven bei Koppelung 1 konnte ich mit den hier verwendeten relativ kleinen Selbstinduktionen (bis zu etwa 0,003 Henry) nur bei großer, fast maximaler Funkenlänge erhalten.

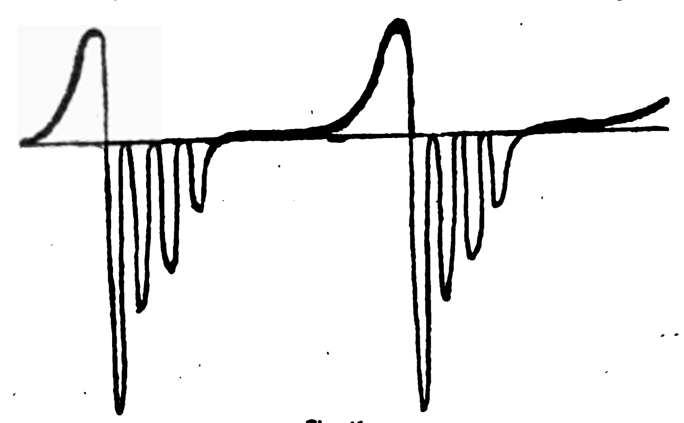


Fig. 46
Funkenlänge maximal. Selbstinduktion groß

Aus diesen Spannungskurven ist aber ein sicherer Schluß auf die Gestalt der Stromkurven nicht möglich. Denn da die Stromstärke mit der Spannung durch die bekannte Formel $i = -C \frac{dV}{dt}$ zusammenhängt, wo die Spannung von der Form

$$V = e^{-\beta' t} B' + e^{-\gamma' t} C \sin n'_g \tau$$

ist, so wird ein Uebergang von den Spannungskurven zu den Strom-kurven über eine Derivation führen, die zwar die allgemeine Fo- der letzten Formel nicht beeinflußt, das Verhältnis der Koeffizien-

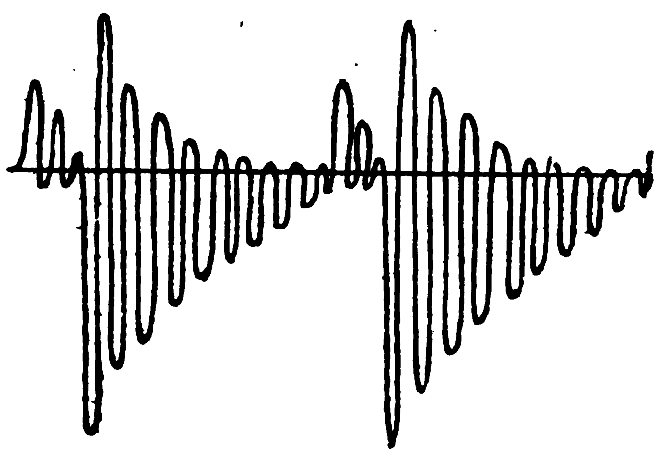


Fig. 47
Funkenlänge sehr klein

der beiden Termen aber verändert, wodurch die Kurve eine V- schiebung in der Richtung der Ordinatenachse erfährt. Eine in- mittierende Spannungskurve kann also einer nicht intermittieren- Stromkurve ent- sprechen und u- gekehrt. Ueber d- Natur der in Fra- kommenden En- ladungen könne- wir also auf dies- Wege keinen - stimmten Aufsch- erhalten.

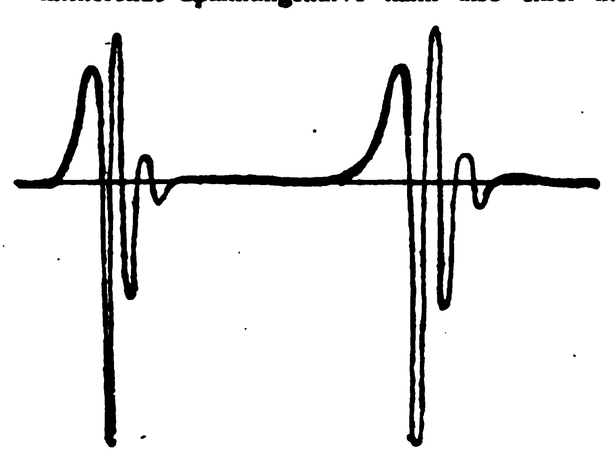


Fig. 48
Funkenlänge groß

Wie es sich da- auch verhalten ma-, aus den soeben a- geführten Bestim- mungen geht he- vor, daß es für die elektrische Kolloidsynthese gleichgültig ist, ob m- die eine oder andere Schaltung wählt.

Da aus obigen Ueberlegungen und Versuchen hervorgeht, daß ie von mir für die elektrische Kolloidsynthese verwendeten Entladungen insichtlich der Strom- und Spannungsverteilung sehr unsymmetrisch nd, so wird es befremden, daß der Gewichtsverlust der beiden lektroden gleich ist. Um zu sehen, ob dieses eigentümliche Verhältnis nur unter bestimmten Bedingungen auftritt oder ob es als eine bei diesen Entladungen allgemein auftretende Erscheinung zu betrachten ist, habe ich auch in dieser Hinsicht einige Beobachtungen angestellt.

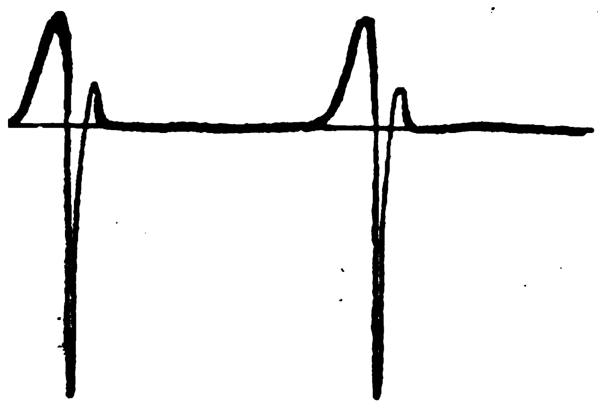


Fig. 40 Funkenlänge sehr groß

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 54 zusammengestellt.

Tabelle 54

Metall = Kadmium; Medium = Aethyläther

$l = 0,25 \pm 0,02$ mm

m_1 = Gewichtsverlust der einen Elektrode

m_2 = Gewichtsverlust der anderen Elektrode

Unterbrecher	Koppelung	C in 10^{-3} M. f.	L in Henry	R in Ohm	i_{eff} in Amp.	τ in Min.	m_1 in g	m_2 in g
ehnelt-Interrecher	2	3,2	3.10^{-6}	<2,5	1,50	1	0,0096	0,0098
	2	»	»	»	»	»	0,0096	0,0097
	2	»	3.10^{-3}	<3,0	0,30	2	0,0048	0,0045
	1	»	»	»	»	»	0,0046	0,0048
	1	»	2	13,00	0,20	5	0,0014	0,0015
	2	»	»	»	»	»	0,0020	0,0023
)ueck-silber-ahlunter-recher	2	»	3.10^{-6}	<2,5	1,50	1	0,0102	0,0106
	1	»	»	»	»	»	0,0109	0,0107
	2	»	3.10^{-3}	<3,0	0,35	3	0,0093	0,0097
	1	»	»	»	»	»	0,0090	0,0094
	2	»	3.10^{-6}	<2,5	0,75	1	0,0030	0,0033
	2	»	»	»	»	3	0,0069	0,0073
	2	0,8	»	»	0,50	5	0,0096	0,0097
	2	3,2	»	»	2,00	2	0,0313	0,0318

Daraus geht hervor, daß die Gewichtsänderungen der Elektr- für verschiedene Unterbrecher, verschiedene Koppelungen und schiedene Werte der Konstanten des Entladungskreises unterein- innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ist nicht leicht zu ge- Scheint es doch, als ob man genötigt sei, anzunehmen, daß hier Kathode und die Anode in gleichem Grade zerstäubt werden, Annahme, die im Widerspruch mit den von Bredig[100]) sowie mir bei Zerstäubung mit dem Gleichstromlichtbogen gefunden Zahlen steht.

Die Sole der Elemente und einiger Verbindungen

Die Alkalimetalle

Allgemeines

Einer der wichtigsten Fortschritte, den die neue elektr- Zerstäubungsmethode ermöglichte, war die Kenntnis von den koll- Lösungen der Alkalimetalle.

Die Sole dieser außerordentlich reaktionsfähigen Metalle natürlich nur mit besonders indifferenten Dispersionsmitteln und - die Versuche zeigten -- bei größter Reinheit von Material und zu gewinnen.

So wurden dieselben bei meinen ersten Versuchen auch nur übergehend erhalten und ich schrieb damals darüber folgendes[1]:

„Unter besonders günstigen Versuchsbedingungen ist es mir gelungen, die Alkalimetalle in kolloider Lösung zu erhalten. Sie begreiflicherweise außerordentlich instabil und ich habe diese bisher nur im Entstehungsmomente beobachten können. Vers- sind jedoch angestellt worden, die auf die Möglichkeit eines Sta- sierens deutlich hinweisen, und hoffe ich recht bald Näheres dar- berichten zu können. Wegen des großen Interesses dieser Frage ich schon jetzt etwas über die Farbe der kolloiden Alkalimetalle teilen. Das kolloide Natrium ist violett, das kolloide Kalium violett, sowohl in Ligroin, Ligroin-Naftalin als in Aethyläther."

Erst nach Konstruieren von besonderen Apparaten, in denen Zerstäubungsoperationen usw. bei größter Reinheit und möglichst g-

---

[100]) Anorganische Fermente, Leipzig 1901

[101]) The Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 3619 (1905); Arkiv f. utg. af Kungl. Svenska Vetensk.-Akad. 2, Nr. 14, S. 5

-stoffabschluß erfolgen konnten, wurde es möglich[107], diese interessanten Stoffe näher kennen zu lernen.

Es war dabei drei Hauptbedingungen zu genügen. Der Apparat mußte:

1. hinsichtlich Dispersionsflüssigkeit usw. die Erzielung größter Reinheit,

2. Verwendung von indifferenten Atmosphären und

3. eine günstige und bequeme Zerstäubung gestalten.

Viele Beobachtungen mußten außerdem bei tiefen Temperaturen geschehen, auf welchen Punkt man in der Gestaltung der Apparate ebenfalls entsprechende Rücksicht zu nehmen hatte. In kathodischer Hinsicht sind die Alkalimetalle sehr weich. Die Kapazität des Entladungskreises braucht also bei gegebenen Anforderungen der Reinheit nicht besonders groß sein.

Aethyläther und Petan als Dispersionsmittel

Nach mehreren Versuchen in verschiedener Richtung wurde für Untersuchungen bei Zimmertemperatur und bis zu etwa — 100° hinab in dem durch Figur 54 wiedergegebenen Apparat ein recht zweckmäßiger Typus gefunden.

Den Hauptteil desselben bildet ein kleiner langhalsiger Kolben (K) und ein darin gut passendes Glasrohr (R) aus schwer schmelzbarem Glas, das unten zugeblasen ist und nur durch einige kleine Löcher mit dem Kolben kommuniziert. Letzterer dient als Schutz- und Vorratsgefäß für die reine Dispersionsflüssigkeit, während die Zerstäubung in dem durchlöcherten Rohre (R) vor sich geht. Als Elektroden dienen Platindrähte, die im Inneren des Glasrohrs an die Wände gedrückt sind und von unten bis zu dem aus dem Kolben herausragenden Teil des Rohres reichen, wo sie die Glaswand durchsetzen und darin eingeschmolzen sind. Vermittelst eines über einen Teil des Glasrohrs und des Kolbenhalses geschobenen Kautschukschlauches werden Kolben und Rohr gasdicht miteinander vereinigt.

Als indifferente Atmosphäre eignet sich auf elektrolytischem Wege gewonnener Wasserstoff sehr gut, der mit Hilfe des automatisch funktionierenden Vèzes und Labatut'schen Apparates[108]) bequem in unbegrenzter Menge gewonnen werden kann und von Verunreinigungen nur Wassergas und Spuren von Stickstoff enthält.

---

[107]) The Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1705 (1906); Arkiv f. kemi utg. af Kungl. Svenska Vetensk.-Akad. 2, Nr. 21 (1906)

[108]) Vèzes u. Labatut, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 464 (1902)

Zur Erzeugung und Regulierung der Wasserstoffatmosphäre dient die durch Fig. 55 skizzierte Anordnung. Das Rohr des Kolbens ist durch das Trockenrohr R (festes KOH) mit einem T-Stück vereinigt, das seinerseits abwechselnde Verbindung mit der Trockenflasche S_1 (Konz. H_2SO_4), dem Wasserstoffapparat und der Trocken- und Rückschlagsicherung S_2 einer Wasserstrahlpumpe gestattet.

Die Herstellung der kolloiden Lösung wird nun folgendermaßen ausgeführt.

Man füllt den Kolben zuerst mit dem in Frage kommenden, möglichst reinen Dispersionsmittel. Zum weiteren Schutz wird noch Natrium- oder Kaliumdraht darin eingepreßt. Das Rohr ist alsdann einzusetzen und mit einer Schicht (½—2 cm) von Metallstückchen zu beschicken. Das spezifische Gewicht der Alkalimetalle ist derart, daß sich bei dieser Schichtdicke die günstigste Entladungsform ausbildet[106]).

Die elektrostatischen Kräfte und die Explosionswellen bei den Entladungen veranlassen, daß die

Fig. 54

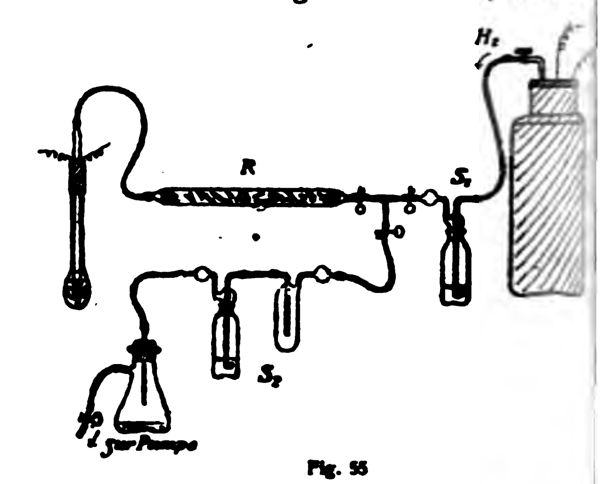


Fig. 55

Metallteilchen in Bewegung gehalten werden, so daß auf diese Weise eine fast kontinuierliche Zerstäubung zustande kommt. Vor der Zerstäubung wird der reine, trockene Wasserstoff längere Zeit (½ bis 5 Stunden — je nach der gewünschten Reinheit und der darauffolgenden Stabilität der zu bereitenden Lösung) durch das Rohr und die übrigen Teile des Apparates (siehe Fig. 55) eingeleitet. Dabei

[106]) Ueber Lithium siehe hinten.

wird zweckmäßigerweise die Luft zuerst aus S_2 und dann durch R und K getrieben. Vermittels eines zwischen Rohr (R) und Kautschukschlauch eingeschobenen Metalldrahtes stellt man einen kleinen Spalt her, um das Ausströmen des Gases zu ermöglichen.

Nach beendeter Wasserstoffdurchleitung wird der Metalldraht zwischen Rohr und Schlauch entfernt, eine gewisse Menge Lösungsmittel durch Intätigkeitsetzen der Wasserstrahlpumpe in das Rohr aufgesaugt und die Platindrähte mit der Elektrizitätsquelle verbunden. Das Funkenspiel stellt sich dabei von selbst ein oder wird durch leichtes Klopfen auf das Rohr eingeleitet. Um die Farbe usw. der gebildeten kolloiden Lösung besser beobachten zu können, ist dieselbe nach Belieben im Rohr hinaufzusaugen.

Auf diese Weise gewinnt man leicht kolloides Natrium.

Für die Herstellung von kolloidem Kalium, Rubidium und Cäsium ist die mit diesem Apparat erzielte Reinheit usw. nicht hinreichend, man muß außerdem tiefe Temperaturen verwenden. Zu diesem Zweck wird der Kolben in ein Vakuumgefäß eingetaucht, das mit einer geeigneten Kältemischung beschickt ist, z. B. mit fester Kohlensäure und Azeton (Fig. 54).

Noch zweckmäßiger ist in diesem Falle die Verwendung von Mischungen aus flüssiger Luft und Alkohol, mit deren Hilfe Temperaturen von — 50° bis — 130° erzeugt werden können. Dieselben besitzen außerdem den Vorteil der vollkommenen Durchsichtigkeit, so daß man die Erscheinungen im Zerstäubungsapparat leicht verfolgen kann. Da vierwändige Weinhold'sche Gefäße von erforderlicher Größe zur Aufnahme derselben wohl selten zur Verfügung stehen und die einfachen Dewar'schen Becher sich allzu schnell mit Reif und Schnee bedecken, verdient vielleicht das in Fig. 54 gezeichnete und in Fig. 57 photographisch wiedergegebene, sehr zweckmäßige Gefäß erwähnt zu werden. Es besteht einfach aus einem Dewar'schen Becher, der in einem weiteren, teilweise mit Chlorkalzium gefüllten Glaszylinder luftdicht eingesetzt ist, welcher seinerseits, wenn nötig (bei längeren Versuchen), in ein Wasserbad eingetaucht werden kann. Die Reifbildung wird auf diese Weise ganz beseitigt.

Um kolloides Lithium zu gewinnen, muß der Apparat etwas abgeändert werden. Lithium schwimmt nämlich auf Aether, und man muß deshalb durch besondere Vorrichtungen dafür zu sorgen, daß die Metallstückchen unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten werden. Fig. 56 zeigt einen derartigen Apparat. Das Glasrohr trägt unten eine kleine Glocke, die oben durchlöchert ist. Der Kolben wird mit Aether

bis an den Hals gefüllt, die Lithiumstückchen werden zugefügt und das Rohr alsdann mit der Glocke hineingeschoben. Das Metall sammelt sich dabei im oberen Teil der Glocke. Die Zerstäubung ist am besten bei tiefer Temperatur auszuführen.

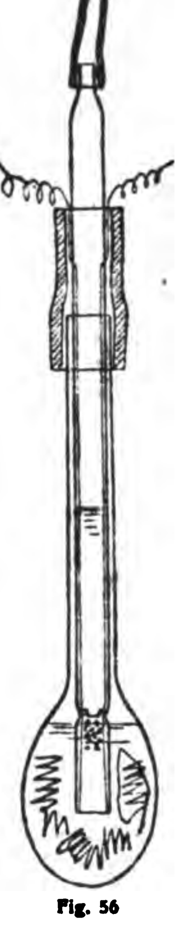


Fig. 56

Steht komprimierter elektrolytischer Wasserstoff zur Verfügung, so können die Apparate etwas bequemer angeordnet werden (siehe Fig. 57).

Von dem mit Reduzierventil und Manometer versehenen Stahlbehälter passiert das Gas durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogalluslösung zur Absorption des Sauerstoffs, zwei Trockenflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Rohr mit fester KOH zur Aufnahme der letzten Feuchtigkeitsspuren.

Der Zerstäubungskolben, der in diesem Falle mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist, und das Rohr desselben kommunizieren durch zwei T-Stücke miteinander, mit dem Trockenrohr und mit der Atmosphäre.

Mit Hilfe dieses Schlauch- und Rohrsystems, dessen Wirkungsweise durch Fig. 57 beleuchtet wird, lassen sich die Operationen der Wasserstoffdurchleitung, die Niveauveränderungen im Zerstäubungsgefäß usw. leicht ausführen und genau regulieren.

Als Dispersionsmittel für die Alkalimetalle eignet sich Aethyläther besonders gut. Die Verunreinigungen des käuflichen Produkts sind: Wasser, Aethylalkohol, Vinylalkohol, Spuren von Aldehyd und verschiedene Peroxyde. Sie lassen sich jedoch durch bestimmte, verhältnismäßig einfache Operationen fast vollständig entfernen; nämlich durch Waschen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zur Entfernung des Aldehyds, mit Wasser zur Aufnahme der Hauptmasse der Alkohole, durch Schütteln mit Chlorkalzium, Phosphorpentoxyd und schließlich Natriumdraht oder Kaliumnatriumlegierung bis zum vollständigen Trocknen und Entfernen der Alkohole. Die Peroxyde können durch Behandeln mit Quecksilber oder Natriumamalgam beseitigt werden.

Bei meinen Versuchen genügte im allgemeinen fünfmaliges Waschen mit destilliertem Wasser, vorläufiges Trocknen mit Chlorkalzium und endgültiges Trocknen mit Natrium-Kalium-Legierung oder mit Natriumdraht. Die Prüfung mit Vanadinlösung zeigte, daß nach der Natriumbehandlung auch die Peroxyde entfernt waren.

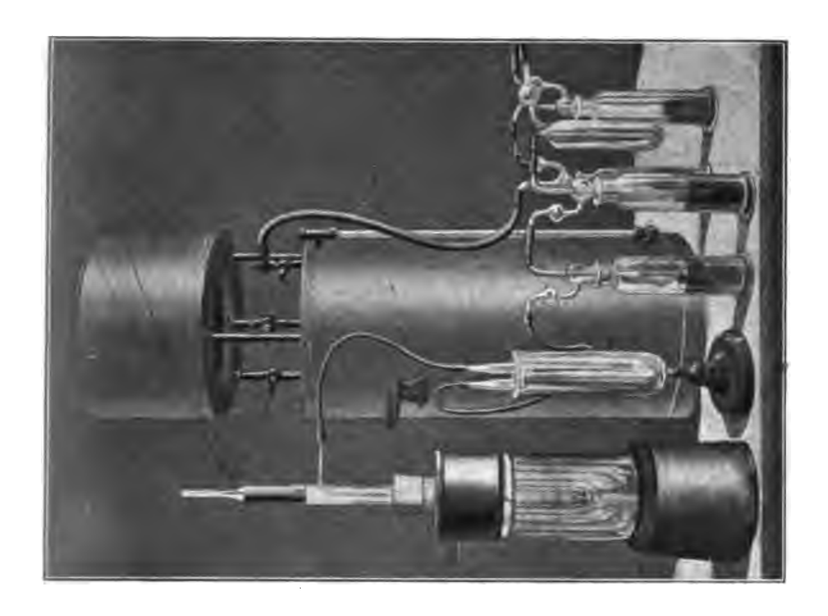


Fig. 59

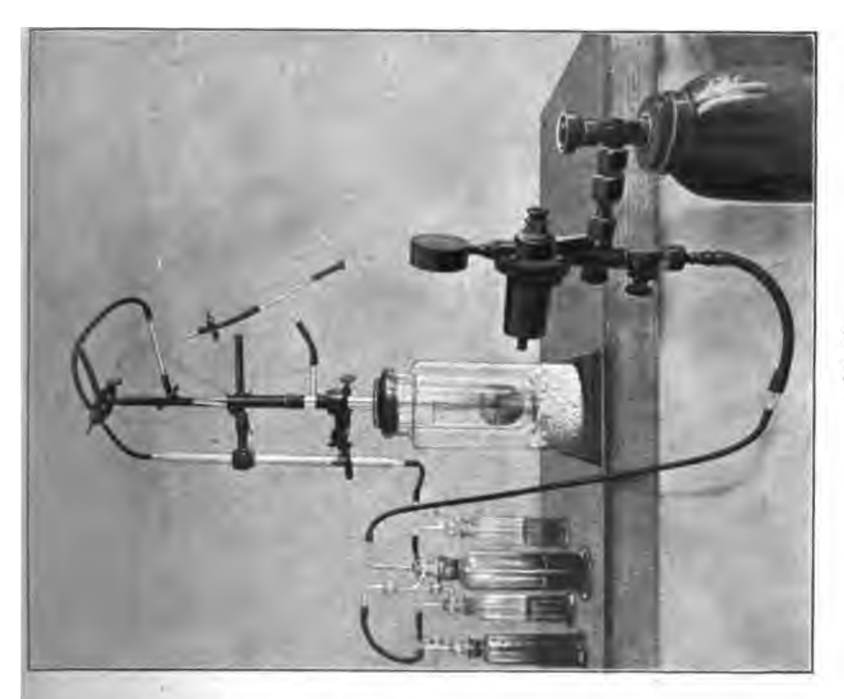


Fig. 57

rlag von Theodor Steinkopff, Dresden

Mit dem in dieser Weise gewonnenen reinen Aethyläther als Dispersionsmittel wurden die kolloiden Lösungen sämtlicher Alkalimetalle hergestellt. Sie sind im allgemeinen prächtig gefärbt, und die Zerstäubung bietet einen sehr schönen Anblick.

Sorgt man z. B. während der Herstellung von kolloidem Natrium dafür, daß keine merklichen Wärmeströmungen im Aether stattfinden, so wird bei der Zerstäubung das gebildete Kolloid explosionsartig fortgeschleudert und bleibt infolge des überaus geringen Diffusionsvermögens der kolloiden Lösungen als prächtig purpurfarbene Protuberanzen lange Zeit im farblosen Lösungsmittel stillstehen.

Die Farben der kolloiden Alkalimetallösungen bei verschiedener Teilchengröße sind neben den Gasfarben in folgender Tabelle ververzeichnet.

Tabelle 55

Metall	Farbe des Aethylätherosols		Farbe des Gases
	Kleinere Teilchen	Größere Teilchen	
Li	Braun	Braun	—
Na	Purpur—Violett	Blau	Purpur
K	Blau	Blaugrün	Blaugrün
Rb	Grünlichblau	Grünlich	Grünlichblau
Cs	Blaugrün	Grünlichgrau	—

In der Reihe Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium sind einige sehr interessante Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Erstens treten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Farbe der kolloiden Lösung auf. Mit steigendem Atomgewicht wandert nämlich die Farbe von den kleineren zu den größeren Wellenlängen. Kolloides Natrium ist violett — einer Lösung von Kaliumpermanganat sehr ähnlich — Kalium blau, Rubidium blau mit einem Stich ins Grünliche und Cäsium blaugrün, alles bei kleinster Teilchengröße. Zweitens ist die Farbe von der Größe der Metallteilchen abhängig. Bei beginnender Koagulation wächst bekanntlich die Teilchengröße, und dies bewirkt hier eine Wanderung der Farbe nach den größeren Wellenlängen, wie aus der Tabelle hervorgeht. Man hat mehrmals darauf hingewiesen, daß zwischen Teilchengröße und Farbe keine einfachen Relationen bestehen [105]).

---

[105]) Vgl. Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 36 (1902). Siedentopf u. Zsigmondy, Ann. d. Phys. (4) 10, 35 (1903). Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 112. Siedentopf, Verh. d. Dtsch. Phys. Gesellsch., Okt. 1905

In diesem Falle tritt jedoch, scheint es mir, eine derartige Gesetzmäßigkeit in unverkennbarer Weise zutage.

Weiter ist die Uebereinstimmung der Farbe im Kolloid- und Gaszustande sehr auffallend. In der Literatur kommen nur kurze und unvollständige Notizen über die Gasfarben der Alkalimetalle vor, ja die Farbe des Cäsiumgases ist meines Wissens überhaupt noch nicht erwähnt worden. Für Natrium und Rubidium stimmen die Farben sehr gut überein. Das Kaliumgas ist bei niederer Temperatur blaugrün bis grün, bei kleinster noch erreichter Teilchengröße aber blau. Es wäre von hohem Interesse, die Farben der Alkalimetallgase bei verschiedenen Temperaturen genauer kennen zu lernen, deren Absorptionsspektra zu bestimmen und mit denjenigen der kolloiden Lösungen zu vergleichen. Besonders würde eine Bestimmung an Cäsiumdampf sehr wertvoll sein, um zu sehen, ob die obenerwähnten Beziehungen sich auch auf dieses Metall erstrecken. Sicherlich stehen aber große Schwierigkeiten einer derartigen Untersuchung entgegen — greifen ja diese Dämpfe in der Tat fast alle Gefäße an; ein Umstand, der z. B. alle Dampfdichtebestimmungen auf diesem Gebiete fraglich oder wenigstens sehr unsicher gemacht hat.

Lithium zeigt ein sehr abweichendes Verhalten und erinnert mehr an Magnesium, wie es ja auch infolge seiner chemischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Hinsichtlich der relativen Stabilität ist von Natrium bis Cäsium eine stetige Abnahme zu bemerken. In den oben beschriebenen Apparat läßt sich kolloides Natrium in sehr stark gefärbter Lösung 6—7 Stunden ziemlich unverändert aufbewahren, während sich das Cäsium nur bei tiefer Temperatur in verdünnter Lösung herstellen läßt.

Auf einem naheliegenden Gebiete wurden von H. Siedentopf [106] einige interessante Tatsachen gefunden, die eine gewisse Analogie zu den von mir beobachteten Farbenänderungen bei der Koagulation der kolloiden Alkalimetallösungen bilden.

Seine diesbezüglichen Versuche richteten sich auf das ultramikroskopische Studium gewisser gefärbter Alkalimetallsalze, besonders des Steinsalzes. Es ist seit langem bekannt, daß die natürlich vorkommenden Chloride von Natrium und Kalium [107]) oft prächtig blau, violett, grünlich

---

[106]) Physikal. Zeitschr. 6, 855—866 (1905). Verh. d. Deutsch. phys. Ges., Okt. (1905). Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 635 (1906)

[107]) Von B. Baumgärtel ist neulich auch eine blaugefärbte Form von Kainit aufgefunden worden. — Centr.-Blatt f. Mineral., Geolog. u. Paläont., 1905, 449—452

rötlich usw. gefärbt sind und daß die ungefärbten Formen durch künstliche Mittel in ähnlicher Weise gefärbt werden können. Die künstlichen Färbungen werden entweder durch Behandeln der farblosen Kristalle mit Alkalimetalldämpfen oder durch Bestrahlen derselben mit Röntgenstrahlen, ultraviolettes Licht, Kathodenstrahlen, radioaktiven Emanasionen usw. hervorgebracht.

Es sind im Laufe der Zeit viele Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht worden[108]), in denen hauptsächlich zwei verschiedene Ansichten vertreten werden. Nach der einen sollen die Färbungen durch chemisch definierbare Subchloride, nach der anderen durch metallische Teilchen der Alkalimetalle verursacht werden. Dank den Untersuchungen von Elster und Geitel sowie besonders durch diejenigen von Siedentopf ist es jetzt als sehr plausibel zu betrachten, daß diese Farbenerscheinungen wirklich durch metallische, und zwar ultramikroskopische Metallkriställchen bewirkt werden.

Beim Studium des Einflusses der Temperatur auf die Farbe fand nun Siedentopf, daß eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist, indem sich mit steigender Temperatur das „Absorptionsmaximum vom blauen bis zum roten Ende des Spektrums verschiebt" — also ein deutlicher Parallelismus zu den Farbenänderungen meiner flüssigen kolloiden Alkalimetallösungen.

Das Natriumkolloid ist z. B. in frisch bereitetem Zustande violett — sein Absorptionsmaximum liegt dabei in Gelb und Grün — bei beginnender Koagulation blau bis grünlich, d. h. mit einem Absorptionsmaximum in Rot.

Mit Natrium und Kalium wurden kolloide Lösungen auch in Pentan hergestellt. Das verwendete Präparat, von Kahlbaum bezogen, wurde mit Natriumdraht längere Zeit getrocknet und über Natrium in das Zerstäubungsgefäß hineindestilliert. Das Einleiten von Wasserstoff dauerte zwei Stunden.

Die so erhaltenen Lösungen stimmten hinsichtlich der Farbe mit denjenigen in Aethyläther fast völlig überein. Das Natriumkolloid war rötlich purpurfarben, das Kaliumkolloid bei — 70° C blau, bei höheren Temperaturen grünlich.

---

[108]) z. B. Bunsen und Kirchhoff, Ann. d. Phys. (2) 118, 345 (1861). H. Rose, Ann. d. Phys. (2) 120, 1 (1863). F. Kreutz, Abh. Akad. Wiss. Krakau, Apr. 1892, Apr. 1895, März 1896. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. (3) 54, 604 (1895). Elster und Geitel, Ann. d. Phys. (3) 59, 487 (1896); F. Giesel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 156 (1897). E. Goldstein, Ann. d. Phys. (3) 60, 401 (1897)

Flüssiges Methan als Dispersionsmittel

Es wäre in vieler Hinsicht interessant, zu wissen, ob kolloid- Lösungen der Alkalimetalle mit den gleichen Eigenschaften, z. B. v. gleicher Farbe, auch in kohlenstoff- ärmeren Dispersionsmitteln und be. extrem tiefen Temperaturen hergestel werden können.

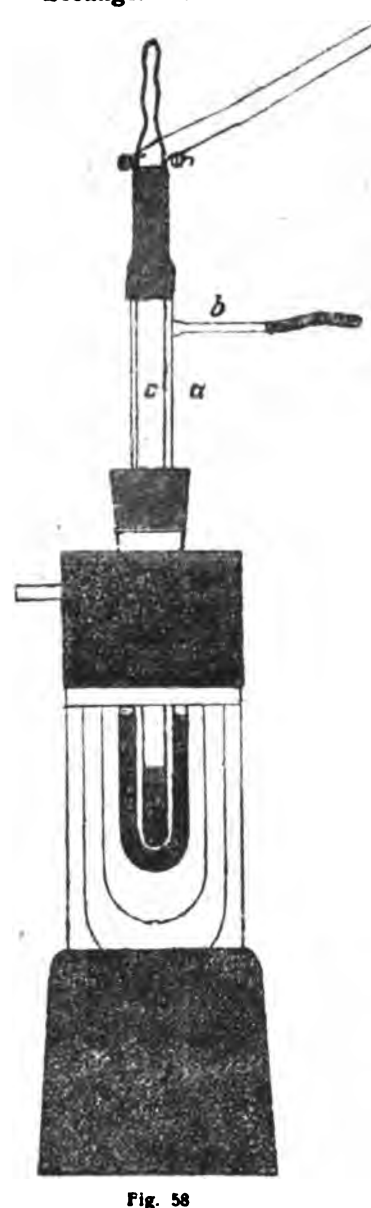


Fig. 58

In dieser Absicht stellte ich zuers Versuche in flüssigem Stickstoff an, stieß aber dabei sogleich auf eine bedeutende prinzipielle Schwierigkeit. Der Siedepunkt des Stickstoffs (— 195°) liegt nämlich nicht unwesentlich unter demjenigen des Sauerstoffs (— 183°), was zur Folge hat, daß residuelle kleine Mengen von Sauerstoff (z. B. aus der atmosphärischen Luft), die sich in irgend einem Te des Apparates befinden, leicht über destillieren und die Stickstoffflüssigk verunreinigen. Zwar reagieren die Alkalimetalle bei diesen tiefen Tempera turen auch mit reinem flüssigen Sauerstoff nicht ohne weiteres, bei der Zerstäubung tritt jedoch infolge der bedeutenden lokalen Temperatursteigerung sofort Oxydation ein.

Zu den weiteren Versuchen wählte ich flüssiges Methan als Dispersions mittel. Sein Siedepunkt liegt bei — 164°, also bedeutend über dem des Sauerstoffs. Es enthält zwar noch Kohlenstoff, ist jedoch in seiner Eigenschaft als niedrigster Kohlenwasserstoff besonders stab. und wird von plötzlichen hohen Temperatursteigerungen nur wenig beeinflußt.

Das verwendete Methan wurde auf zweierlei Weise hergestellt; entweder durch Behandeln von Aluminiumkarbid mit Wasser oder aus Leuchtgas durch Absorption der übrigen Bestandteile (außer dem Wasserstoff und dem Stickstoff).

Die Kondensation des gasförmigen Methans sowie die Herstellung der Kolloide wurden in dem durch Fig. 58 auf Seite 484 wiedergegebenen Apparat ausgeführt.

Er besteht aus einem äußeren Glasrohr a mit seitlichem Ansatzrohr b und einem inneren c aus schwer schmelzbarem Glas, unten durchlöchert und mit Platinelektroden versehen, ganz so wie er auf Seite 477 beschrieben wurde. Die beiden Rohre sind durch Kautschukligatur gasdicht vereinigt, und mit Hilfe eines Pfropfens in ein Weinhold'sches vierwandiges Vakuumgefäß mit flüssiger Luft eingesetzt.

Die Anordnung der Apparate, wie sie bei den Versuchen mit Methan aus Aluminiumkarbid benutzt wurde, ist aus Fig. 59, Tafel III, zu ersehen. Vom Gasometer aus passiert das Methan zwei Flaschen mit alkalischer Pyrogalluslösung zur Absorption des Sauerstoffs, eine Rückschlagsicherung, zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure zum Trocknen des Gases und zur Absorption von eventuell anwesenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ein durch flüssige Luft und Alkohol zu — 120° gekühltes U-Rohr zur Kondensation der letzten Spuren von Verunreinigungen und gelangt so endlich in das äußere Rohr des Kondensations- und Zerstäubungsapparates.

Die Versuche führte ich folgendermaßen aus. Die Luft im ganzen Apparat wurde zuerst durch reinen Wasserstoff vertrieben, dann die zu zerstäubenden Metallteilchen eingeführt und die Mündung des Zerstäubungsrohres geschlossen, nachdem vorher flüssige Luft in das Weinhold-Gefäß und Kältemischung in den Dewar-Becher eingeführt worden war. Das Methan wurde jetzt vom Gasometer aus hineingelassen und gelangte nach Passieren der Reinigungsapparatur in das durch flüssige Luft abgekühlte Rohr, wo die Kondensation erfolgte.

Nachdem sich eine hinreichende Menge dort angesammelt hatte, wurde die Zerstäubung vorgenommen. Sie erfolgte ganz so wie in Flüssigkeiten mit Zimmertemperatur. Infolge der fast unvermeidlichen Verunreinigungen in der flüssigen Luft (Kohlensäure, Schnee usw.) sowie durch die Lichtreflexion und Absorption in den vielen (6) Glaswänden wurden die Beobachtungen sehr erschwert. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß auch in diesem Falle die kolloide Lösung des Natriums rötlich, die kolloide Lösung des Kaliums bläulich ist.

Diese Versuche wurden mit dem aus Leuchtgas gewonnenen, in größeren Mengen leichter zugänglichen Methan wiederholt. Das direkt

der Leitung entnommene Gas wurde durch Passieren einer Flasche mit Bleinitratlösung von Schwefelwasserstoff, vier solcher mit alkalischer Pyrogalluslösung von Sauerstoff und Kohlensäure, vier Absorptionsapparate mit konzentrierter Schwefelsäure von Wasser, Aethylen und schweren Kohlenwasserstoffen befreit, worauf es noch durch ein auf — 120° gekühltes U-Rohr geführt wurde, wo sich die letzten Verunreinigungen (besonders schwere Kohlenwasserstoffe) kondensierten. Im übrigen wurden die Versuche ganz wie die vorigen ausgeführt und gaben auch hinsichtlich der Farben der erhaltenen Natrium- und Kaliumkolloide übereinstimmende Resultate.

Die Erdalkalimetalle

Die Darstellung der kolloiden Lösungen der Metalle dieser Gruppe bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Sie sind jedoch hinsichtlich der Zerstäubung recht hart (siehe S. 466) und man braucht daher, um hohe Reinheit zu erreichen, große Kapazität im Entladungskreise. In Propylalkohol und Isobutylalkohol liefern sie sehr stabile Lösungen von großer Homogenität und kleiner Teilchengröße.

Tabelle 56

Metall	Farbe des Isobutylalkosols	
	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht
Ca	Schwarzbraun	Schwarz
Sr	Schwarzbraun	Schwarz
Ba	Rotbraun	Grau

Die übrigen Metalle

So weit das mir zur Verfügung stehende Material ausreichte habe ich die Kolloidherstellung der übrigen Metalle fortgesetzt. Die Methode versagt niemals.

Die Stabilität der Lösungen ist aber für verschiedene Metalle und verschiedene Dispersionsmittel sehr verschieden. Um ein Lösungsmittel aufzufinden, das vielleicht im allgemeinen Sole von hoher Stabilität liefern könnte, habe ich eine große Reihe organischer Flüssigkeiten durchgeprüft. Daraus ergab sich, daß die Zerstäubung in den aromatischen Verbindungen im allgemeinen von merklicher Kohlenstoffabscheidung begleitet ist. In der alifatischen Reihe dagegen

lieferten die höheren Alkohole besonders gute Resultate. Bei den niederen ist man vor Alkoholatbildung nicht völlig geschützt; außerdem sind sie wegen ihrer großen Hygroskopizität für die fraglichen Zwecke wenig geeignet. Andererseits ist es nicht ratsam, höher als bis zu den Butylalkoholen zu gehen, denn schon bei Amylalkohol beginnt bei intensiver Zerstäubung die lästige Kohlenstoffabscheidung. Man verwendet zweckmäßig Normal-Propylalkohol oder den billigeren Isobutylalkohol. Auch in einigen Ketonen und Aldehyden gelingt es, stabile Lösungen zu erhalten, besonders in reinem, wasserfreiem Azeton und in Paraldehyd, sowie in vielen Estern, wie Methylazetat, und Amylazetat, in Chloroform usw.

Es gibt noch zwei andere Mittel zum Stabilisieren. Das erste besteht in der Hinzufügung eines wenig dissoziierten Elektrolyten mit großem, positivem bez. negativem Ion — je nachdem das in Frage kommende Kolloid negativ oder positiv geladen ist — das zweite in einer Senkung der Temperatur. So erhält man in Aether, mit Zusatz einiger Tropfen Monobrombenzol, schöne, stabile Kolloide. Viele andere organische Substanzen wirken in gleicher Richtung, man hat nur darauf zu achten, daß das dem Kolloid entgegengesetzt geladene Ion eine viel geringere Beweglichkeit als das gleichgeladene haben muß. Ein Hinzufügen von Fremdsubstanzen bewirkt jedoch in solchen Fällen, wo man genaue Messungen ausführen will, unzulässige Komplikationen der Versuchsbedingungen. In derartigen Fällen verwendet man zum Erreichen der Stabilität besser Temperaturerniedrigung.

In nachstehender Tabelle 57 habe ich die Farben und die relative Stabilität der Isobutylalkohole zusammengestellt. Nur bei Thallium wurde Aethyläther bei tiefer Temperatur verwendet. Dieses Metall reagiert nämlich mit Isobutylalkohol.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt Quecksilber. Bei Zimmertemperatur wird dasselbe bekanntlich nur zu grauen Suspensionen zerstäubt — so z. B. in den Quecksilberunterbrechern. Bei tiefer Temperatur erhält man dagegen eine schöne, rehbraune kolloide Lösung. Nach ein bis zwei Stunden tritt jedoch Koagulation ein, wenn die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht wird. Bei -80^0 ist der Isobutylalkohol dickflüssig und sehr zähe. Das gebildete Quecksilberkolloid bleibt deshalb in Form einer braunen Masse an der Quecksilberoberfläche liegen, und erst nach Verminderung der Viskosität durch Erwärmen wird es möglich, das Kolloid gleichförmig in Lösungsmittel zu verteilen.

Tabelle 57

Metall	Farbe des Isobutylalkosols		Stabilität
	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht	
Mg	Braun	Grau	Unbegrenzt
Zn	Braunrot	Grauschwarz	»
Cd	Braun	Grauschwarz	»
Hg	Rotbraun	Grau	1—2 Stunden
Cu	Schwarz (m. e. Stich ins Grünliche)	Blauschwarz	20 »
Ag	Grünlichbraun	Schwarz	24 »
Au	Dunkelviolett	Schwarz	28 »
Al	Schwarz	Grauschwarz	Unbegrenzt
Tl	Braun[109])	Schwarz[109])	—
La	Schwarz (m. e. Stich ins Violette)	Schwarz	20 Stunden
Ce	do.	Schwarz	Unbegrenzt
Sn	Braunrot	Grau	»
Pb	Braun	Schwarz	»
As	Rotbraun	Braunschwarz	15 Stunden
Sb	Braunrot	Schwarz	20 »
Bi	Braun	»	Unbegrenzt
V	Braunschwarz	»	1—2 Wochen
Ta	»	»	»
Cr	»	»	»
Mn	»	»	»
Mo	»	»	Unbegrenzt
W	»	»	»
U	»	»	12 Stunden
Fe	»	»	Unbegrenzt[110])
Co	»	»	»
Ni	»	»	35 Stunden
Pd	»	»	Unbegrenzt
Ir	»	»	40 Stunden
Pt	»	»	Unbegrenzt

Die unter „Stabilität" verzeichneten Resultate sind aus einer Versuchsreihe unter möglichst gleichen äußeren Bedingungen gewonnen. Eine Angabe z. B. „20 Stunden" ist so zu verstehen, daß nach Verlauf dieser Zeit die Selbstkoagulation beendigt und das Lösungsmittel wieder klar geworden war. Diese Angaben sind natürlich wenig genau.

109) Lösungsmittel Aethyläther bei tiefer Temperatur.

110) Dieses Metall liefert in Isobutylalkohol bisweilen ohne merkliche Ursache nur instabile Sole. In Azeton können dagegen leicht Eisenkolloide von unbegrenzt langer Haltbarkeit gewonnen werden.

[illegible]

Metalloide, Oxyde, Sulfide usw.

[illegible] ... lichtbogens zur [illegible] ... durch das elektrische Leitvermögen der [illegible] ... Substanzen als die Metalle [illegible] ... So habe ich z. B. kolloiden Kohlenstoff [illegible], Silicium [illegible], Selen [illegible]) und Tellur mit dieser Methode hergestellt.

Tabelle 38

Element	Farbe des Isobutylalkosols		Stabilität
	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht	
C	Gelblichbraun	Graubraun	Unbegrenzt
Si	Braungelb	Dunkelgrau	"
Se	Zinnoberrot	Weißlichrot	1–2 Tage
Te	Braun	Schwarz	Einige Std.

Bei Herstellung kolloiden Selens verwendet man die bestleitende Modifikation. Mit nur einem einzigen kleinen oszillatorischen Hochspannungslichtbogen entstehen in kurzer Zeit (1–3 Minuten) tief gefärbte Lösungen. Es scheidet sich aber zugleich ein rotbraunes Koagulum ab und die Lösungen sind wenig stabil. Kolloides Selen wurde kürzlich von E. Müller und R. Nowakowski[113]) durch eine „elektrolytische" Zerstäubungsmethode erhalten. Vermittelst des von mir beschriebenen Verfahrens erfolgt die Zerstäubung viel schneller. Meine Lösungen scheinen übrigens mit denen von Müller und Nowakowski

---

[111]) Vgl. Degen, Dissertation. Greifswald 1908.

[112]) Vgl. Lottermoser, Anorganische Kolloide (1901), S. 28, 29.

[113]) E. Müller u. R. Nowakowski, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. [illegible] (190[illegible]).

völlig übereinzustimmen. Auch bei der Zerstäubung vermittels des Hochspannungslichtbogens entwickelt sich reichlich Selenwasserstoff.

Weiter sei erwähnt, daß viele Mineralien in dieser Weise mehr oder weniger leicht zerstäuben, z. B. Magneteisenstein, Kupferglanz, Molybdänglanz usw. Wegen des großen elektrischen Leitungswiderstandes erfolgt indessen bei derartigen Materialien die Zerstäubung sehr langsam.

Für die Herstellung kolloider Lösungen von Stoffen mit sehr geringem elektrischen Leitvermögen verwende ich ein anderes Verfahren, das, wenn auch in Effektivität mit der Methode zur Herstellung kolloider Metalle nicht vergleichbar, doch in vielen Fällen sich als brauchbar erwiesen hat. Es besteht in der Speisung einer im Lösungsmittel verlaufenden Funkenstrecke mit dem zu zerstäubenden Material in Pulverform. Ich bediene mich eines Apparates von folgender Gestalt (Fig. 60). In einen Glastrichter mit plangeschliffenem oberen Rande ist ein konisches Aluminiumgefäß eingesetzt, das mit Pulver und Lösungsmittel beschickt wird. Den Trichter bedeckt man mit einer Glasscheibe, in deren Mitte ein Loch zur Einführung eines Aluminiumdrahtes gebohrt ist. Mittels des Trichterrohres kann der Apparat gut isoliert befestigt werden. Aluminiumgefäß und Aluminiumdraht werden mit der Elektrizitätsquelle verbunden und ein Funkenspiel im Inneren der Flüssigkeit hergestellt. Dabei wird zweckmäßig der Aluminiumdraht zur Erde abgeleitet, um eine bequeme Einstellung mit unbewaffneter Hand zu gestatten. Mit diesem Apparate gelingt z. B. die Herstellung der Isobutylalkosole von Schwefel, Phosphor, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Berlinerblau usw. Versucht man Salze zu zerstäuben, so entstehen oft die kolloiden Lösungen der Hydroxyde, so gibt Kaliumpermanganat z. B. kolloides Manganhydrat. Die Ausbeute

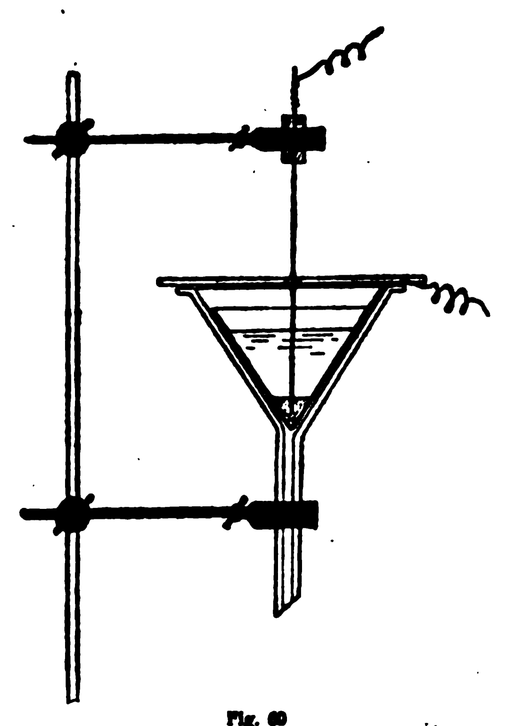


Fig. 60

[illegible] genug, [illegible] muß die Lösungen durch Eindampfen [illegible]. Zur Darstellung [illegible] Phosphors [illegible] die rote Modifikation. [illegible] Löslichkeit, der gelbe Phosphor [illegible] günstiger. Die kolloide Lösung zeigt deutlich [illegible] Lichtkegel. Im [illegible] gelblich, im [illegible].

[illegible]

Methoden, bei denen die Dispersion vermittels [illegible] des [illegible] ausgeführt wird.

1. Die Methode von [illegible]

[illegible]

[illegible]

Tabellen

Erste Klasse

Natur der dispersen Phase	Zerstäubungsmittel	Hersteller und Nummer im Literatur-Verzeichnis		Seite im spez. Teil	Dispersionsmittel
Gold	Gleichstromlichtbogen	Bredig 1898	423		Leitfähigkeits-Wasser
„	„	„ 1898	424		Leitfähigkeitswasser mit Alkalizusatz
„	„	„ 1901	427	419	
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Methylalkohol, Aethylalkohol, Aethyläther. Elektroden: Blattgold
„	Gleichstromlichtbogen	Burton 1906	442		Aethylmalonat, stark verunreinigt von Kohlenstoff
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	449	Isobutylalkohol, n-Propylalkohol
Platin	Gleichstromlichtbogen	Bredig 1898	423		Leitfähigkeitswasser
„	„	„ 1898	424		„
„	„	„ 1901	427	421	
„	„	Degen 1903	430		Aethylalkohol. Die disperse Phase enthält 27 Proz. Pt, 73 Proz. C
„	„	Burton 1906	442		Aethylmalonat, stark verunreinigt von Kohlenstoff
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	449	Isobutylalkohol
Palladium	Gleichstromlichtbogen	Bredig 1901	427	422	Leitfähigkeitswasser mit Alkalizusatz
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	488	Isobutylalkohol
Iridium	Gleichstromlichtbogen	Bredig 1901	427	422	Leitfähigkeitswasser mit Alkalizusatz

Silber	Gleichstromlichtbogen	Bredig [illegible]	[illegible]		Leitfähigkeitswasser
"	"	" 1898	424		"
"	"	" 1901	427	422	
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Methyl- u. Aethylalkohol. Elektroden: Blattsilber
"	Gleichstromlichtbogen	Burton 1906	442		Aethylmalonat, stark verunreinigt von Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	449	Isobutylalkohol
Quecksilber	Gleichstromlichtbogen	Billiter 1902	428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Hg auf Zn, Fe, Ni oder Pb
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	488	Isobutylalkohol bei tiefer Temperatur (etwa — 80°)
Kupfer	Gleichstromlichtbogen	Billiter 1902	428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Cu auf Fe
"	"	Ehrenhaft 1902	429		Leitfähigkeitswasser
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Aethyläther
"	Gleichstromlichtbogen	Burton 1906	442		Methylalkohol, stark verunreinigt von Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	448	Isobutylalkohol
Arsenik	"	" 1906, 1907	444, 448	488	"
Wismut	Gleichstrom	Ehrenhaft 1902	429		Leitfähigkeitswasser
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Aethyläther
"	Gleichstrom	Burton 1906	442		Methylalkohol, stark verunreinigt von Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	447	Isobutylalkohol

Natur der dispersen Phase	Zerstäubungsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis		Seite im spez. Teil	Dispersionsmittel
Antimon	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Aethyläther
"	"	" 1906, 1907	444, 448	446	Isobutylalkohol
Blei	Gleichstrom	Billitzer 1902	428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Pb auf Fe
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Methylalkohol. Elektroden: Blattblei
"	Gleichstrom	Burton 1906	442		Methylalkohol, stark verunreinigt von Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	446	Isobutylalkohol
Zinn	"	" 1905	434	446	Methylalkohol, Aethyläther
"	Gleichstrom	Burton 1906	442		Methylalkohol, stark verunreinigt von Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448		Isobutylalkohol
Nickel	Gleichstrom	Billiter 1902	428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Ni auf Fe oder Zn, hauptsächlich Oxyd
"	"	Ehrenhaft 1902	429		"
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Aethyläther
"	"	" 1906, 1907	444, 448	448	Isobutylalkohol
"	Gleichstrom	Scarpa 1906	445		Leitfähigkeitswasser. Hauptsächlich Oxyd
Kobalt	[illegible]	Ehrenhaft 1902	[illegible]		

Kobalt	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	[illegible]	[illegible]
"	Gleichstrom	Scarpa 1906	445		Leitfähigkeitswasser. Hauptsächlich Oxyd
Molybdän	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	447	Isobutylalkohol
Wolfram	"	" 1906, 1907	446, 448		"
Uran	"	" 1906, 1907	446, 448	488	"
Eisen	Gleichstrom	Billiter 1902	428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Fe auf Zn. Hauptsächlich Oxyd
"	"	Ehrenhaft 1902	429	-	Leitfähigkeitswasser. Hauptsächlich Oxyd
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Aethyläther
"	Gleichstrom	Burton 1906	442		Methylalkohol, stark verunreinigt von Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	448	Isobutylalkohol
"	Gleichstrom	Scarpa 1906	445		Leitfähigkeitswasser. Hauptsächlich Oxyd
Vanadin	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	488	Isobutylalkohol
Tantal	"	" 1906, 1907	444, 448	488	"
Thallium	"	" 1906, 1907	444, 448	446	Aethyläther bei tiefer Temperatur
Kadmium	Gleichstromlichtbogen	Bredig 1900	426		Gekühltes, luftfreies Leitfähigkeitswasser
"	"	" 1901	427	422	"
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	439	Isobutylalkohol

Natur der dispersen Phase	Zerstäubungsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Dispersionsmittel
Zink	Gleichstromlichtbogen	Bredig 1900 „ 426		Gekühltes, luftfreies Leitfähigkeitswasser. Nur vorübergehend enthalten
„	„	„ 1901 427		„
„	„	Billiter 1902 428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Zn auf Fe. Nur vorübergehend enthalten
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905 434	445	Aethyläther
„	Gleichstromlichtbogen	Burton 1906 442		Aethylalkohol
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907 444, 448		Isobutylalkohol
Mangan	„	„ 1906, 1907 444, 448	447	„
Chrom	„	„ 1906, 1907 444, 448	447	„
Aluminium	Gleichstromlichtbogen	Billiter 1902 428	423	Leitfähigkeitswasser. Elektroden: Aluminiumfolium auf Fe oder Zn. Hauptsächlich Oxyd
„	„	Ehrenhaft 1902 429		Leitfähigkeitswasser. Ausschließlich Oxyd
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905 434		Aethyläther
„	„	„ 1906, 1907 444, 448	445	Isobutylalkohol
Cer	„	„ 1906, 1907 444, 448	488	„
Lanthan	„	„ 1906, 1907 444, 448	488	„

Magnesium	Gleichstromlichtbogen	Degen 1903	430		Aethylalkohol. Die disperse Phase enthält 62 Proz. Kohlenstoff
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1905	434		Aethyläther
"	"	" 1906, 1907	444, 448	445	Isobutylalkohol
Kalzium	"	" 1906, 1907	444, 448	445	"
Strontium	"	" 1906, 1907	444, 448	486	"
Barium	"	" 1906, 1907	444, 448	486	"
Lithium	"	" 1906, 1907	444, 448	481	Aethyläther bei tiefer Temperatur
Natrium	"	" 1905	434		Aethyläther, Ligroin, Ligroin-Naphthalin. Nur vorübergehend erhalten
"	"	" 1906, 1907	444, 448	481	Aethyläther bei tiefer Temperatur
"	"	" 1907	448	484	Flüssiges Methan
Kalium	"	" 1905	434		Aethyläther, Ligroin, Ligroin-Naphthalin. Nur vorübergehend erhalten
"	"	" 1906, 1907	444, 448	481	Aethyläther bei tiefer Temperatur
"	"	" 1907	448	484	Flüssiges Methan
Rubidium	"	" 1906, 1907	444, 448	481	Aethyläther bei tiefer Temperatur
Cäsium	"	" 1906, 1907	444, 448	481	Aethyläther bei tiefer Temperatur. Sehr unbeständig
Kohlenstoff	Gleichstromlichtbogen	Degen 1903	408		Aethylalkohol
"	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	489	Isobutylalkohol
"	Gleichstromlichtbogen	Goldschmidt u. Tarczynski 1907	446		Organische Flüssigkeiten
Silizium	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907	444, 448	489	Isobutylalkohol

Natur der dispersen Phase	Zerstäubungsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Dispersionsmittel
Schwefel	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907 444, 448	490	Isobutylalkohol
Selen	„	„ 1906, 1907 444, 448	489	„
Tellur	„	„ 1906, 1907 444, 448	489	„
Phosphor (roter)	„	„ 1906, 1907 444, 448	490	„
Eisenoxydul	Gleichstromlichtbogen	Schmauß 1905 441		Gelatinelösung unter Luftabschluß
Eisenoxyd	„	„ 1905 441		Gelatinelösung
„	Oszillatorische Entladungen	Svedberg 1906, 1907 444, 448	490	Isobutylalkohol. Elektroden: Magneteisenstein
Kupferoxyd	„	„ 1906, 1907 444, 448	490	Isobutylalkohol
Quecksilberoxyd	„	„ 1906, 1907 444, 448	490	„
Kupfersulfid	„	„ 1906, 1907 444, 448	490	Isobutylalkohol. Ausgangsmaterial: Kupferglanz
Molybdänsulfid	„	„ 1906, 1907 444, 445	490	Isobutylalkohol. Ausgangsmaterial: Molybdänglanz
Berlinerblau	„	„ 1906, 1907 444, 448	490	Isobutylalkohol

Zweite Klasse

Natur der dispersen Phase	Zerstäubungsmittel	Hersteller und Nummer im Literaturverzeichnis	Seite im spez. Teil	Dispersionsmittel
Schwefel	Kathodische Beladung	E. Müller u. R. Nowakowski 1905 436		Wasser
"	"	" " " 1905 440	491	"
Selen	"	" " " 1905 436		"
"	"	" " " 1905 440	491	"
Tellur	"	Ritter 1808 415		"
"	"	Davy 1810 416		"
"	"	" 1811 417		"
"	"	" 1812 418		"
"	"	Magnus 1829 419		"
"	"	E. Müller u. Lucas 1905 435		"
"	"	E. Müller 1905 438		"
"	"	E. Müller u. R. Nowakowski 1905 440	491	"

Corrigenda

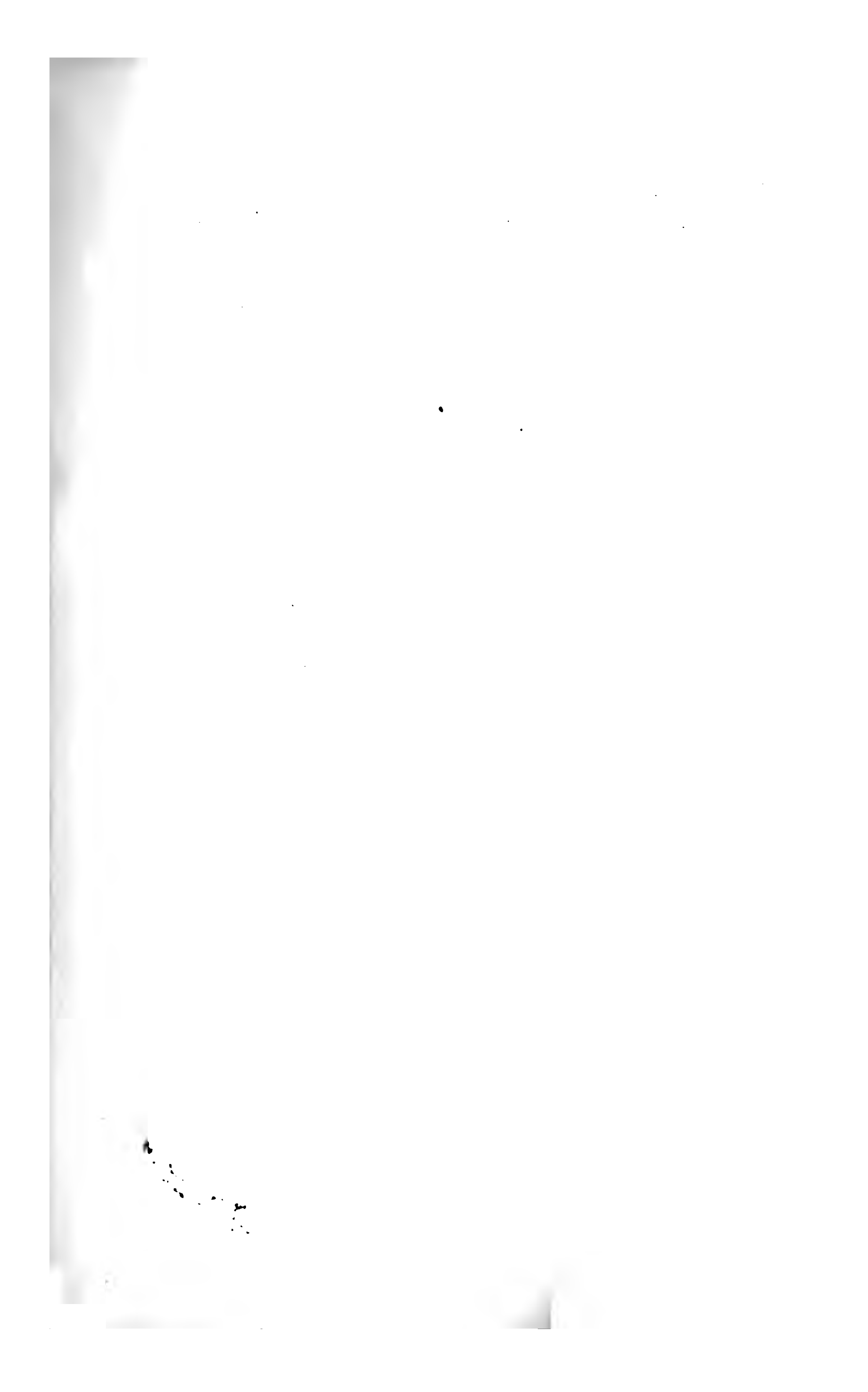
Seite	64,	Zeile	16 v. u.	lies	128	statt	106
„	102,	„	1 v. o.	„	108, 135	„	180, 173
„	237,	„	6 v. o.	„	Berthollet	„	Berthelot
„	291,	„	2 v. o.	„	Kaliumhydrat	„	Kaliumkarbonat
„	304,	„	16 v. u.	„	„	„	„
„	391,	„	9 v. u.	„	Tubandt	„	Turbandt
„	409,	„	2 v. o.	„	Erdalkalimetalle	„	Edelmetalle
„	411,	„	3 v. o.	„	Stephen	„	Stephan
„	414,	„	6 v. u.	„	Philips	„	Phillips

Autorenregister

[1]) Billitzer schreibt sich nunmehr Billiter.

Sachregister

Hesse method
Sugar method



 Svedberg, Theodor
Die methoden zur herstellung kolloider lösungen...

NAME	DATE DUE

